

Entwicklung nachhaltiger Synthese- Strategien für biologisch abbaubare Polymere

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Yiyang Lu

aus Shanxi, V.R. China

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

12.05.2017

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Professor Dr. Sabine Beuermann am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von August 2013 bis Februar 2017 angefertigt.

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Dieter Kaufmann

Betreuerin

Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Danksagung

Hermit bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Arbeitsmöglichkeit in ihrer Gruppe, Bereitstellung des interessanten Themas und hilfreiche Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Diethelm Johannsmann für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn Dr. Christian Schmidt bedanke ich mich für die wissenschaftlichen Diskussionen. Herrn Dr. Marco Drache danke ich für die elementaranalytischen Rechnungen zur Copolymerzusammensetzung. Frau Martina Heinz danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen. Frau Ulricke Koecher danke ich für die Durchführung der DSC- und TGA-Messungen. Herrn Werner Bischof danke ich für die Durchführung der Elementaranalyse-Messungen. Herrn Werner Mootz danke ich für die hilfreiche technische Unterstützung. Weiterhin möchte ich mich bei allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für technische Chemie für die freundliche Atmosphäre und Unterstützung bedanken.

Ich bedanke mich auch bei allen Masteranden, Bacheloranden und Studenten, welche ich während meiner Promotion betreut habe. Insbesondere danke ich Frau Cecilia Oluwandusin Akintayo für die Untersuchungen zur Polymerisation von Dilactid durch Organokatalysatoren und Herrn Jan Schwaderer für Untersuchungen zu den Blockcopolymeren und ihrem biologischen Abbau.

Beim Institut für Organische Chemie bedanke ich mich für die NMR-Messungen.

Für die rheologischen Untersuchungen danke ich Herrn Dr. Leif Steuernagel und allen Mitarbeitern im Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik.

Allen Freunden in Clausthal-Zellerfeld danke ich für ihre Unterstützung.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Biologisch abbaubare Polymere	5
2.1.1 Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)	7
2.1.2 Polyglykolid (PGA)	8
2.1.3 Polylactid (PLA)	10
2.2 Katalysatoren	11
2.2.1 Bismutverbindungen	12
2.2.2 Organoverbindungen	13
2.3 Ringöffnende Polymerisation.....	16
2.3.1 Reaktionsmechanismus mit Organobismut-Verbindung	17
2.3.2 Reaktionsmechanismus mit Organokatalysator	20
2.4 Biologischer Abbau	22
3 Experimenteller Teil.....	25
3.1 Verwendete Substanzen	25
3.1.1 Monomere.....	25
3.1.2 Katalysatoren.....	25
3.1.3 Initiatoren	26
3.1.4 Lösungsmittel.....	26
3.1.5 Weitere Chemikalien.....	26
3.2 Durchführung der Synthese des organometallischen Katalysators ...	27
3.3 Allgemeine Polymerisationsdurchführung	28

3.2.1	Durchführung der ringöffnenden Homopolymerisationen von ϵ -Caprolacton, Diglycolid und Dilactid mittels Diphenylbismutbromid.....	28
3.2.2	Durchführung der ringöffnenden Polymerisationen von Dilactid mittels DBU.....	29
3.2.3	Durchführung der ringöffnenden statistischen Copolymerisationen mittels Diphenylbismutbromid	30
3.2.4	Durchführung der ringöffnenden Blockcopolymerisationen mittels Diphenylbismutbromid und DBU	31
3.4	Analysemethoden.....	32
3.4.1	Gravimetrische Umsatzbestimmung	32
3.4.2	Elementaranalyse (EA)	32
3.4.3	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	32
3.4.4	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	33
3.4.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	33
3.4.6	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)	34
3.4.7	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	34
3.4.8	Rheometer	34
3.4.9	Abbaubarkeitsuntersuchung	35
4	Auswertung und Diskussion	36
4.1	Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton mittels Ph_2BiBr	36
4.1.1	Umsätze der Polymerisation	37
4.1.2	Molmasse der Poly- ϵ -Caprolacton	37
4.1.3	Reproduzierbarkeit.....	39
4.1.4	Fazit	40

4.2	Ringöffnende Polymerisation von Diglykolid mittels Diphenylbismut- Verbindungen.....	40
4.2.1	Polymerisation bei kurzer Reaktionszeit	40
4.2.2	Einfluss der Temperatur.....	44
4.2.3	Einfluss der Katalysatorkonzentration.....	45
4.2.4	Einfluss der Zugabe von Coinitiatoren	46
4.2.5	ROP von Diglykolid mit Ph_2BiBr und Ph_2BiOEt	50
4.2.6	Thermische Eigenschaften von Polyglykolid	53
4.2.7	Thermisches Zersetzungsverhalten	54
4.2.8	Fazit	56
4.3	Ringöffnende Polymerisation von Dilactid mittels Diphenylbismut- Verbindungen.....	57
4.3.1	ROP von Dilactid mit Ph_2BiBr	57
4.3.2	Einfluss der Zugabe von Coinitiatoren	59
4.3.3	ROP von Dilactid mit Ph_2BiOEt	63
4.3.4	Fazit	66
4.4	Statistische Copolymerisation von Diglykolid und ϵ -Caprolacton mittels Diphenylbismutbromid	66
4.4.1	Umsätze der Copolymerisation	67
4.4.2	Zusammensetzung des Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Glykolid)	68
4.4.3	Molmasse der Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Glykolid)	69
4.4.4	Thermische Eigenschaften von Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Glykolid).....	72
4.4.5	Thermisches Zersetzungsverhalten	75
4.4.6	Fazit	76
4.5	Statistische Copolymerisation von Diglykolid und Dilactid mittels Diphenylbismutbromid.....	77

4.5.1	Einfluss von Ansatzverhältnis der Monomere	77
4.5.2	Einfluss der Reaktionszeit.....	83
4.5.3	Einfluss der Katalysatorkonzentration	85
4.5.4	Thermisches Zersetzungsverhalten	92
4.5.5	Rheologische Eigenschaften	92
4.5.6	Fazit	98
4.6	Ringöffnende Polymerisation von Dilactid mittels DBU	100
4.6.1	Einfluss von Trockenheit des Lösungsmittels	100
4.6.2	Reaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln	102
4.6.3	Einfluss der Reaktionstemperatur	103
4.6.4	Einfluss der Coinitiatorkonzentration.....	105
4.6.5	Einfluss der Katalysatorkonzentration.....	107
4.6.6	Thermische Eigenschaften von mit DBU hergestellten Polylactid....	109
4.6.7	Thermische Zersetzungsverhalten von mit DBU hergestellten Polylactid	110
4.6.8	Fazit	111
4.7	Blockcopolymer von PGA-PDLLA-PGA.....	112
4.7.1	Blockcopolymer aus mit Ph_2BiBr synthetisierten PDLLA und Diglycolid mit Ph_2BiBr	112
4.7.2	Blockcopolymer aus mit DBU synthetisierten PDLLA und Diglycolid mit Ph_2BiBr	123
4.7.3	Blockcopolymer aus mit DBU synthetisierten PDLLA und Diglycolid mit DBU	129
4.7.4	Fazit	148
4.8	Biologischer Abbau der Polymere	149

5	Zusammenfassung.....	155
6	Literatur	158

Abkürzungsverzeichnis

BiBr_3	Bismut(III)bromid
χ	Kristallinität
c_{Kat}	Katalysator-Konzentration
c_{ini}	Coinitiator-Konzentration
CDCl_3	Deuteriertes Chloroform
$\varepsilon\text{-CL}$	ε -Caprolacton
ΔH_m	Schmelzenthalpie
ΔM_n	Änderung von M_n bei Blockcopolymerisation
ΔM_p	Änderung von M_p bei Blockcopolymerisation
D	Dispersität
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
EA	Elementaranalyse
f_{CL}	Molarer Anteil von ε -Caprolacton in der Monomermischung
F_{CL}	Molarer Anteil von ε -Caprolacton im Copolymer
f_{GL}	Molarer Anteil von Diglycolid in der Monomermischung
F_{GL}	Molarer Anteil von Diglycolid im Copolymer
FDA	American Food and Drug Administration
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
η	Dynamische Viskosität
H-Kat.	Wasserstoffbrücken-bildende Katalysatoren
HFIP	Hexafluoroisopropanol
KH_2PO_4	Kaliumdihydrogenphosphat
$\log M$	Logarithmierte Molmasse in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_{CL}	Molmasse von ε -Caprolacton
M_{GL}	Molmasse von Diglycolid

M_{EA}	Durch Elementaranalyse ermittelte Copolymermolmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
mol%	Molprozent
M_p	Peakwert der Molmasse
m_{PDLLA}	Masse von PDLLA
MWD	Molmassenverteilung
Na_2HPO_4	di-Natriumhydrogenphosphat
NaOEt	Natriumethanolat
n_{CL}	Stoffmenge von ϵ -Caprolacton
n_{GL}	Stoffmenge von Diglycolid
n_{LA}	Stoffmenge von Dilactid
n_{PDLLA}	Stoffmenge von PDLLA
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PDLLA	Poly-DL-Lactid
PGA	Polyglykolid
Ph_3Bi	Triphenylbismut(III)
Ph_2BiBr	Diphenylbismut(III)bromid
Ph_2BiOEt	Diphenylbismut(III)ethoxid
$PhMgBr$	Phenylmagnesiumbromid
PLA	Poly lactid
PLLA	Poly-L-Lactid
PLGA	Poly-(glycolid-co-lactid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
ROP	Ringöffnende Polymerisation
t	Reaktionszeit
T	Reaktionstemperatur
TEG	Tetraethylenglycol
TFA	Trifluoressigsäure

TFA- <i>d</i>	Deuterierte Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_g	Glasübergangstemperatur
$T_{g,CL}$	Glasübergangstemperatur von Polycaprolacton
$T_{g,GL}$	Glasübergangstemperatur von Polyglycolid
T_m	Schmelztemperatur
T_u	Umkristallisationstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
<i>U</i>	Umsatz
<i>w_C</i>	Kohlenstoffgehalt
<i>w_{CL}</i>	Gewichtsanteil von ϵ -Caprolacton im Copolymer
<i>w_{GL}</i>	Gewichtsanteil von Diglycolid im Copolymer
<i>w_{LA}</i>	Gewichtsanteil von Dilactid im Copolymer
<i>w_O</i>	Sauerstoffgehalt

1 Einleitung

Kunststoffe sind heutzutage wegen ihrer niedrigen Herstellungskosten, hohen Formbarkeit und vielseitigen Anwendungen für das Erhalten unserer hohen Lebensqualität nicht ersetzbar und spielen in der Chemieindustrie eine immer wichtigere Rolle. Die globale Kunststoffproduktion steigt jährlich. Im Jahr 2014 wurden weltweit über 300 Millionen Tonnen Kunststoffe hergestellt, 4% mehr im Vergleich zum Jahr 2013.^[1]

Vor dem zweiten Weltkrieg wurden Kunststoffe wie z. B. Cellulosederivate oder Kautschuk fast nur aus erneuerbaren Rohstoffen hergestellt, weil damals nur natürliche Rohstoffe mit ausreichender Menge zur Verfügung standen.^[2,3] Nach Entwicklung der Petrochemie wurden fossile Ressourcen, wie Erdöl oder Erdgas, welche nicht nachwachsend sind, üblicherweise als Rohstoffquellen seit Ende des zweiten Weltkrieges genutzt.^[2,3] Jedoch treten bei Polymeren, die auf fossilen Rohstoffquellen basieren, ökonomische und ökologische Probleme auf. Bei Herstellung und Anwendung werden Treibhausgase freigesetzt. Weiterhin ist die Entsorgung des Kunststoffmülls problematisch. Die Kunststoffe bauen nur sehr langsam ab und wandeln sich nicht in die belebte Natur um. Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten, die gebrauchten Kunststoffe wiederzuverwerten: werkstofflich, rohstofflich und energetisch. Allerdings sind alle drei Wege problematisch. Bei werkstofflicher Verwertung gibt es große Qualitätsverluste durch Aufarbeitung. Rohstoffliche Verwertung ist aus ökonomischer Sicht nicht günstig. Durch Verbrennung der Kunststoffe kann man Energie gewinnen, aber der Schadstoffausstoß und die Rückstandentsorgung können nicht vernachlässigt werden.^[3-5] Außerdem ist der Vorrat der fossilen Rohstoffe begrenzt.

Am Ende des vergangenen Jahrhunderts wurden wegen des steigenden Umweltbewusstseins und der Limitierung der petrochemischen Ressourcen die Bemühungen wieder verstärkt, Kunststoffe zum Teil oder vollständig aus erneuerbaren Rohstoffen herzustellen. Solche Kunststoffe werden als Biokunststoffe oder Biopolymere bezeichnet. Die Vorsilbe „Bio-“ kann entweder „biobasiert“ oder „biologisch abbaubar“ bedeuten.^[2] Biobasierte Kunststoffe

werden teilweise oder vollständig aus erneuerbaren Rohstoffe hergestellt. Sie können biologisch abbaubar aber auch nicht abbaubar sein. Die meisten biobasierten Kunststoffe sind Blends mit konventionellen Kunststoffen.^[6] Biologische Abbaubarkeit eines Kunststoffs hängt grundsätzlich von seiner chemischen Struktur und Eigenschaften ab. Rohstoffe können sowohl erneuerbar als auch fossil sein.^[2] In diesen Polymeren befinden sich in der Hauptkette hydrolysierbare Gruppen, z.B. Amid-, Ester-, Urethan- oder Anhydridgruppen.^[7]

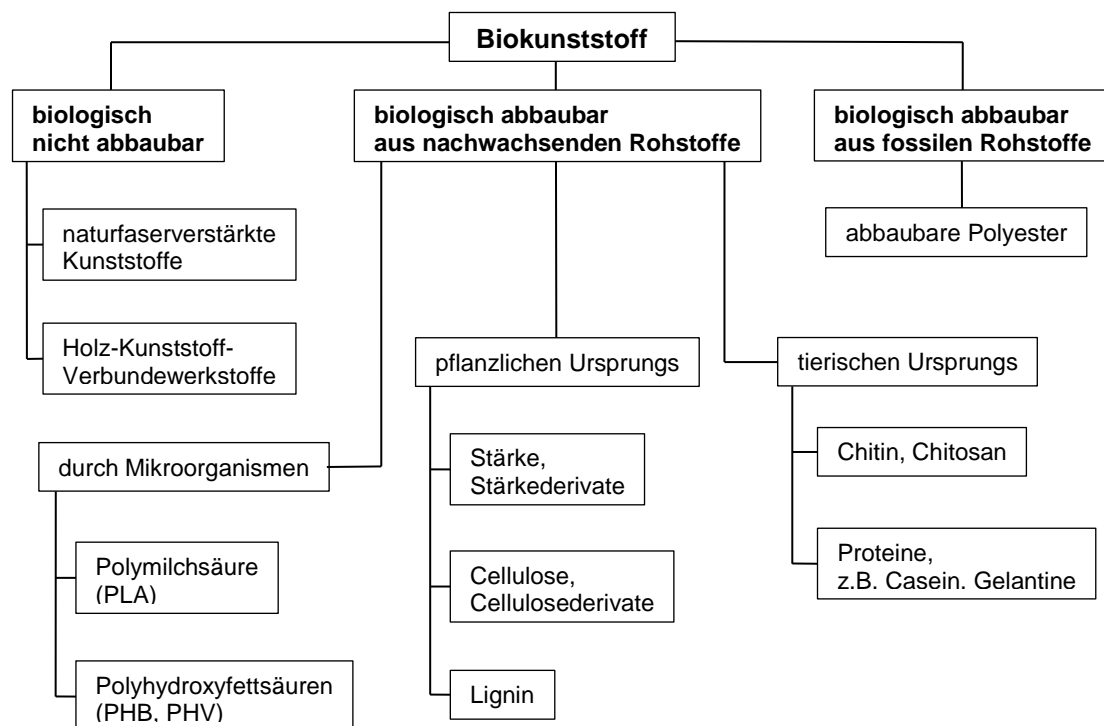


Abb. 1: Systematik der Biokunststoffe^[2]

Heutzutage beträgt die weltweite Produktion von Biokunststoffen ca. 1% von der gesamten Kunststoffproduktion. Im Jahr 2014 wurden 1.7 Millionen Tonnen Biokunststoffen hergestellt. Davon sind 40% biologisch abbaubar.^[8] In Europa werden biologisch abbaubare Kunststoffe hauptsächlich im Verpackungs- und Cateringbereich verwendet. In der Landwirtschaft und im Gartenbau werden sie auch eingesetzt. Produkte, die bereits umfangreich hergestellt werden, sind z. B. Abfallsäcke, Einweggeschirr, Verpackungsfolien, Flaschen, Blumentöpfe.^[2,6] Ein weiteres aussichtsreiches Anwendungsgebiet ist der Pharma- und Medizinbereich. Typische Anwendungen sind Einwegprodukte (z. B. Spritze, Blutbeutel und Katheter), Materialien für

chirurgische Operationen (z. B. Nahtmaterial, Klebstoff und Dichtungsmittel), Prothesen für Gewebeersatz (z. B. Intraokularlinse, Zahnimplantat und Brustimplantat), künstliche Organe für temporäre oder permanente Unterstützung (z. B. künstliche Niere, künstliches Herz und Gefäßtransplantat) und Drug-Delivery-Systeme für kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung.^[9,10]

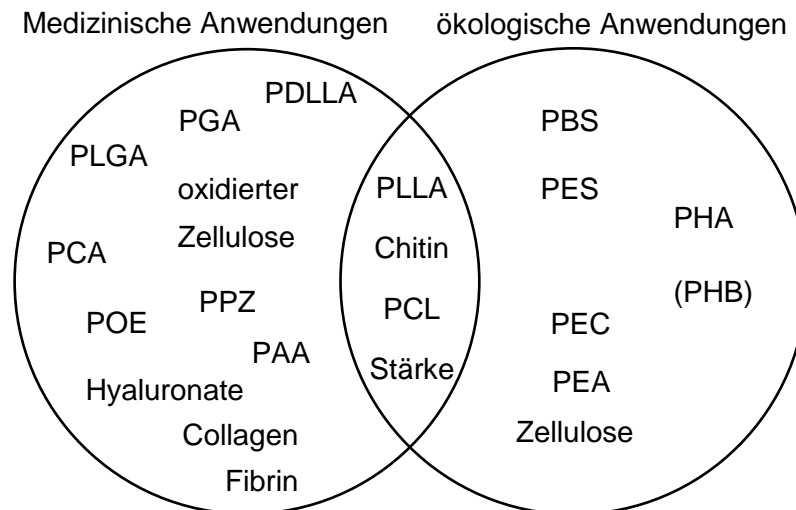


Abb. 2: Anwendungsgebieten von biologisch abbaubaren Polymeren.^[9] PAA: Polyanhydrid, PBS: Polybutylensuccinat, PCA: Poly(α -cyanoacrylat), PCL: Poly(ϵ -caprolacton), PDLLA: Poly(DL-lactid), PEA: Polyesteramid, PEC: Polyestercarbonat, PES: Polyethylensuccinat, PGA: Polyglycolid, PHA: Polyhydroxyalkanoat, PHB: Poly(3-hydroxybutyrat), PLGA: Poly-(lactid-co-glycolid), PLLA: Poly(L-lactid), POE: Polyorthoester.

Da bei Pharma- und Medizinanwendungen die Polymere direkt mit lebenden Zellen des Körpers kontaktieren, müssen sie bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Vor allem sollen sie nicht toxisch sein. Sterilisierbarkeit, Wirksamkeit und Biokompatibilität sollen die Kunststoffe auch besitzen. Als temperäres Implantat soll das Material bestimmte mechanische Eigenschaften und Belastungsstabilität haben.^[9,11] Die Polymere sind jeweils amorph, kristallin oder semikristallin. Als Material für Implantate ist es wichtig, dass die Glasübergangstemperatur (T_g) oberhalb der Körpertemperatur ist.^[12] Die Abbauprodukte sollen auch nicht toxisch sein, und können durch Metabolismus aus dem Körper ausgeschieden werden, damit eine zweite Operation für Wiederentfernung nicht mehr notwendig ist.^[13] Als Drug-Delivery-Systeme soll

die Molmasse des Polymers hoch genug sein, um eine lange Zirkulationsdauer zu gewährleisten. Aber bei nicht abbaubaren Polymeren soll die Molmasse nicht größer als $40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein, sodass sie durch die Nieren noch ausgeschieden werden können. Abbaubare Polymere werden dagegen nicht beschränkt. Für die Wirkstoffe sollen die Polymere gute Belade- und Tragfähigkeit liefern, während des Transports stabil bleiben und sich am Wirkungsort leicht spalten.^[10]

Die Synthese der biologisch abbaubaren Polymeren kann durch die Polykondensation oder die ringöffnende Polymerisation (ROP) erfolgen. Bei der Polykondensation wird als Nebenprodukt Wasser freigesetzt, welches schwer aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden und das gebildete Polymer wieder hydrolysieren kann. Die Molmasse wird dadurch sehr stark beschränkt.^[14] Durch ROP kann die Polymerisation wasserfrei durchgeführt, sodass die Herstellung der Polymere mit deutlich höherer Molmasse ermöglicht wird.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Biologisch abbaubare Polymere

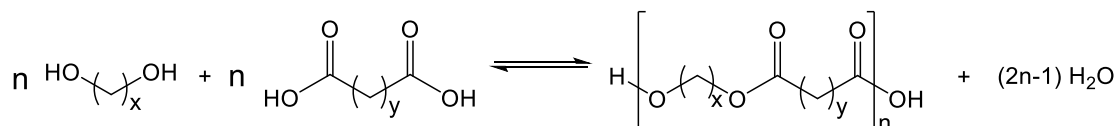
Biologisch Abbaubarkeit wird nach DIN EN 13432 so definiert, dass sich ein Material unter bestimmten Bedingungen, wie Temperatur, Feuchtigkeit und Sauerstoffgehalt, in der Anwesenheit von Mikroorganismen nach gewisser Zeit zu mehr als 90% zu Wasser, Kohlendioxid und Biomasse abgebaut haben muss.^[2] Biologisch abbaubare Polymere unterscheiden sich in enzymatisch abbaubare und hydrolytisch abbaubare Polymere.

Natürlich vorkommende biologisch abbaubare Polymere, z. B. Proteine oder Stärke, werden meistens enzymatisch abgebaut. Sie besitzen viele Vorteile so wie Bioaktivität, Anfälligkeit gegenüber von Zellen ausgelöstem Proteinabbau und Remodeling, und die Fähigkeit der Ausbildung einer Rezeptor-Liganden-Bindung zu den Zellen.^[13] Allerdings sind sie kompliziert zu reinigen und können oft zu Immunreaktion führen. Die in-vivo-Abbaubarkeit bzw. Abbaugeschwindigkeit hängt sehr stark von der Position des Implantats, Konzentration des Enzyms und chemischer Modifikation ab. Außerdem gibt es noch die Möglichkeiten, Krankheit zu übertragen.^[13]

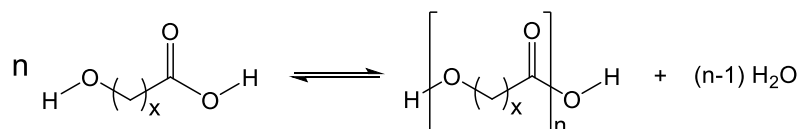
Synthetische bioabbaubare Polymere sind biologisch inert im Vergleich mit natürlichen Biopolymeren und werden hauptsächlich hydrolytisch abgebaut. In ihren Hauptketten befinden sich hydrolysierbare funktionelle Gruppen, wie Ester-, Amid-, Urethan- oder Anhydridgruppen.^[7] Als Implantat oder Arzneimittelträger sind hydrolytisch abbaubare Materialien bevorzugt, weil sie wenig abhängig von der Position im Körper sind.^[13,15] Ein noch zu lösendes Problem ist die Biokompatibilität. Aber da die biologisch abbaubaren Materialien nicht permanent in Körper bleiben, ist die Biokompatibilität sehr erwünscht aber doch nicht unverzichtbar.^[9] Die große Sorge bei bioabbaubaren Polymeren ist die Toxizität der niedermolekularen Abbauprodukte, wie z. B. Zusatzstoffe von Antioxidationsmitteln und Farbstoffen, Initiator- und Katalysatorsuren, und nicht polymerisierte Monomere.^[9]

Aliphatische Polyester sind nahezu die einzigen hochmolekularen Verbindungen, welche bioabbaubar sind, und wegen ihre Vielfältigkeit und Vielseitigkeit die am intensivsten untersuchte Gruppe von biologisch abbaubaren Polymeren.^[7] Obwohl theoretisch wegen der reversiblen Veresterung alle Polyester abbaubar sein sollten, können nur aliphatische Polyester mit vernünftig kurzen Ketten zwischen Esterbindungen auf die Abbaueitrahmen bei biomedizinischen Anwendungen ausgerichtet sein.^[13] Es gibt zwei Arten von aliphatischen Polyestern. Die eine ist Poly(alkylen-dicarboxylat), welches durch Polykondensation von Diolen und Dicarbonsäuren hergestellt werden kann. Die andere ist Polyhydroxyalkanoat, welches durch Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren oder ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen synthetisiert werden kann (Abb. 3:).^[7]

Poly(alkylen-dicarboxylat) durch Polykondensation



Polyhydroxyalkanoat durch Polykondensation



Polyhydroxyalkanoat durch Ringöffnende Polymerisation (ROP)

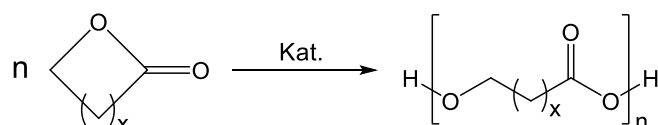


Abb. 3: Klassifizierung der Polyester und ihre Synthesemethoden.

Allerdings ist es durch Polykondensation schwierig hohe Molmasse zu erreichen wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion. Im Gegensatz dazu gibt es bei der ROP viele Vorteile. Durch der ROP ist es möglich, hohe Molmasse bei relativ milden Reaktionsbedingungen und kurzer Reaktionszeit zu erreichen. Außerdem wird die Erzeugung der niedermolekularen Nebenprodukte verhindert. Durch Zugabe von bestimmten Initiatoren, wie Hydroxylgruppehaltigen Verbindungen, können die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Molmasse kontrolliert werden.^[13] Deshalb wird die Herstellung von Polyestern

durch ROP von Lactonen immer attraktiver. Die am ausführlichsten erforschten Monomere sind ϵ -Caprolacton, Diglycolid und Dilactid.^[13]

2.1.1 Poly(ϵ -caprolacton) (PCL)

ϵ -Caprolacton ist ein relativ günstiges Monomer und deswegen eines der am besten untersuchten Monomere für ROP. Großtechnisch wird ϵ -Caprolacton durch Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclohexanon, welches aus fossilen Ressourcen gewonnen wird, erhalten. PCL ist ein gutes Beispiel von Polymeren, die auf nicht nachwachsenden Rohstoffen basieren und trotzdem biologisch abbaubar sind.^[3,7]

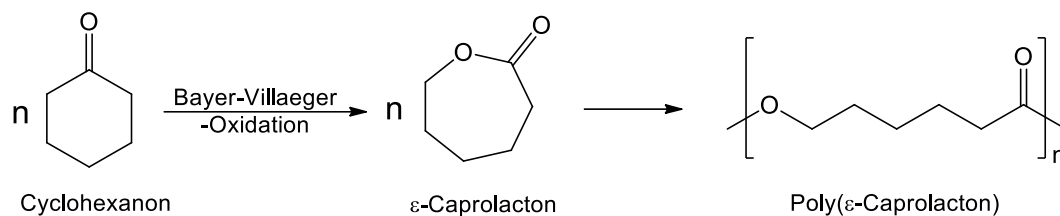


Abb. 4: Synthese von PCL

PCL ist ein weißes, semikristallines und lineares Polymer. Zwischen den Verknüpfungsstellen befinden sich 5 CH_2 -Gruppen, sodass die Kette relativ mobil ist. Wegen der hohen Beweglichkeit der Kettensegmente und der geringen zwischenmolekularen Wechselwirkungen weist PCL eine geringe Glasübergangstemperatur (T_g) von -60°C und eine geringe Schmelztemperatur (T_m) um 60°C auf.^[3,13] Bei Raumtemperatur ist PCL ein halbstarres Material, welches eine niedrige Zugfestigkeit von 23 MPa und eine hohe Bruchdehnung von mehr als 700% besitzt.^[7] PCL besitzt gute Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Glycol ist PCL unlöslich. Es lässt sich in polaren Lösungsmitteln und den meisten chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen lösen. Mit fast allen Kunststoffen ist PCL kombinierbar, insbesondere mit Stärke oder Lignin.^[3]

Da PCL ein weiches Material ist, benutzt man es oft als Blendkomponente zur Weichmachung für andere Biopolymere. Wegen seiner Bioabbaubarkeit und ausgezeichneten Biokompatibilität wird das PCL auch im medizinischen

Bereich verwendet.^[3,13,16] PCL kann sowohl hydrolytisch durch Wasser als auch enzymatisch durch Lipasen und Esterasen in Mikroorganismen abgebaut werden.^[13,17] Im Körper kann PCL aber nicht enzymatisch abgebaut werden.^[18] Als Abbauprodukt entsteht 6-Hydroxycapronsäure, die in den Zitronensäurezyklus inkoooperiert vollständig metabolisiert werden kann.^[19] Die Abbaugeschwindigkeit ist aber viel langsamer als die anderer Biopolymere wie Polyglykolid und Polylactid wegen der hohen Anzahl an Methylengruppen, welche hydrophob sind.^[5] Aufgrund des langsamen Abbaus, der Permeabilität für viele Arzneimittel und keiner Toxizität wurde PCL ursprünglich als langfristiger Drug-Delivery-Träger untersucht. Jetzt wird PCL auch als Gerüst für Gewebe entwickelt.^[13]

PCL wird hauptsächlich durch ROP, die anionisch, kationisch, enzymatisch oder metallkatalytisch durchgeführt werden kann, synthetisiert.^[16,18] Wegen seiner langsamen Abbaugeschwindigkeit werden viele Copolymere, welche eine ϵ -Caprolacton-Einheit oder einen PCL-Block enthalten, entwickelt, um die Abbauraten bzw. anderen chemische und mechanische Eigenschaften zu verbessern. Häufig genutzte Comonomere sind z. B. Dilactid und Diglycolid.^[13]

2.1.2 Polyglykolid (PGA)

Das Monomer von PGA ist Diglycolid, welches das Dimer der Glykolsäure ist. Im Gegensatz zu ϵ -Caprolacton kommt Glykolsäure in natürlichen Pflanzen wie z. B. unreifen Weintrauben, in Zuckerrohrsaft und in Zuckerrüben, vor.^[20] Durch Erhitzen im Vakuum wird Glykolsäure zu Diglycolid dimerisiert.^[21,22] Polyglykolid (PGA) wird durch ROP von Diglycolid hergestellt.

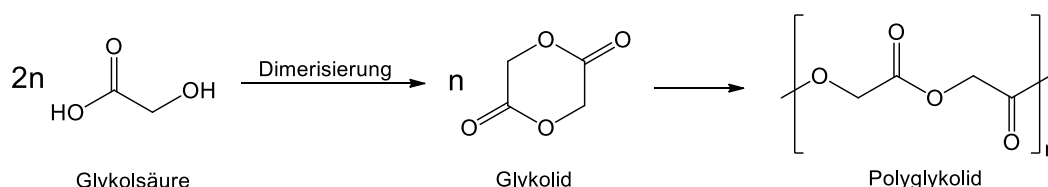


Abb. 5: Synthese von PGA

PGA ist der einfachste lineare aliphatische Polyester. Es besitzt eine hohe Kristallinität von 45% bis 55%.^[23] Dies führt zu einer Unlöslichkeit in den meisten

Organolösungsmitteln. PGA löst sich nur in hochfluorierten organischen Lösungsmitteln wie Hexafluoroisopropanol (HFIP). Der Schmelzpunkt liegt bei 220-225°C und die Glasübergangstemperatur beträgt 35-40°C.^[23] PGA ist das härteste Material von bioabbaubaren Polymersystemen, welche klinisch genutzt werden.^[13] Der Elastizitätsmodul von PGA ist hoch bis zu 12.8 GPa.^[12] Allerdings verliert PGA seine Festigkeit innerhalb von zwei Wochen schon bis zu 50% und in einem Monat komplett, weil PGA sich sehr schnell abbaut.^[23] Aufgrund der Instabilität, welche zum biologischen Abbau führt, hat man in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts auf die Erforschung des PGA bzw. anderen α -Polyester verzichtet, weil es keine geeigneten langfristigen Anwendungen in der Industrie gab.^[23,24] Jedoch hat man in den 1960er Jahren die große Bedeutung der Bioabbaubarkeit im medizinischen Bereich erkannt. PGA ist das erste synthetische bioabbaubare Polymer für biomedizinische Anwendungen und wurde in 1969 unter dem Name Dexon® als Nahtmaterial von der American Food and Drug Administration (FDA) genehmigt.^[13] Bei Prüfungen in tierischen und menschlichen Körpern bzw. in vitro wurde sehr gute Biocompatibilität von PGA nachgewiesen.^[25] Im Körper baut sich PGA zu Glycin ab, welches entweder im Urin ausgeschieden wird oder durch den Zitronensäurezyklus zu CO₂ und Wasser umgewandelt wird. Jedoch könnte das saure Abbauprodukt zu Entzündung des umgebenden Gewebes führen.^[12]

Die ROP von Diglycolid erfolgt anionisch^[26], metallkatalytisch^[26,27] oder enzymatisch^[27]. PGA kann wegen seiner schlechten Löslichkeit nicht durch Umfällen gereinigt werden. Nicht reagiertes Monomer, Katalysator sowie Initiator werden durch Extraktion mit Ethylacetat oder Aceton entfernt.^[26]

Jedoch werden die Anwendungen von PGA durch die hohe Abbaugeschwindigkeit, das saure Abbauprodukt und die schlechte Löslichkeit beschränkt. Deshalb werden Copolymere von Diglycolid mit anderen Monomeren wie ϵ -Caprolacton oder Dilactid entwickelt.^[13]

2.1.3 Polylactid (PLA)

Polylactid (PLA) wird durch ROP von Dilactid synthetisiert. Dilactid ist das cyclische Diester von Milchsäure, die in der Natur weit verbreitet ist. In den meisten Früchten (Äpfel, Trauben, Tomaten, Gurken) und vielen Organen bzw. Körperflüssigkeiten (Blut, Milch, Muskeln) der tierischen Lebewesen befindet sich die Milchsäure.^[20] Das Milchsäure-Molekül enthält ein asymmetrisches Zentrum und es ergeben sich zwei Isomere, D- und L-Milchsäure.

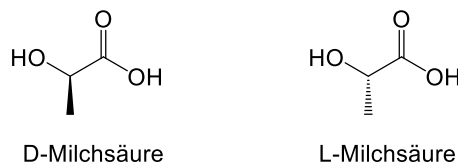


Abb. 6: Isomere von Milchsäure.

Beide enantiomerenreinen Milchsäuren können technisch durch Milchsäure-Gärung von hexosen-haltigen Rohstoffen wie Kartoffelstärke gewonnen werden.^[20] Durch Kondensation bei 240°C im Vakuum wird die Milchsäure zum Dilactid cyclisiert.^[28] Dabei entstehen drei Isomere von Dilactid: D-Dilactid, L-Dilactid und DL-Dilactid (*meso*-Dilactid).

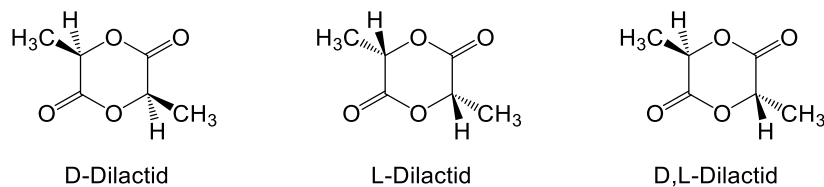


Abb. 7: Isomere von Dilactid.

Polylactid aus reinem L-Dilactid (PLLA) oder reinem D-Dilactid (PDLA) ist semikristallin. PLLA wird viel häufiger verwendet, da das Monomer L-Milchsäure selbst ein Metabolisierungsprodukt im menschlichen Körper ist.^[20,29] Es weist einen Schmelzpunkt bei ca. 175°C – 180°C und eine Glasübergangstemperatur bei 60°C – 65°C auf.^[13,23,30] Die Kristallinität beträgt 37%.^[13,23] Die Zugfestigkeit liegt bei 45 – 70 MPa und die Bruchdehnung ist 85% – 105%.^[7] Der Elastizitätsmodul von PLLA beträgt 4.8 GPa.^[12] Wegen der guten mechanischen Eigenschaften wird PLLA oft in orthopädischen Befestigungsvorrichtung eingesetzt.^[13] Fasern aus PLLA besitzen hohe Festigkeit und wurden 1971 als verbessertes Nahtmaterial über Dexon® von

der FDA zugelassen.^[13] Wie PGA wurde die Biocompatibilität von PLA ebenfalls nachgewiesen.^[25]

Polylactid mit statistischer Verteilung von D- und L-Einheiten (PDLLA) ist amorph. Es besitzt nur eine Glasübergangstemperatur bei 55°C – 60°C^[13] und weist einen niedrigeren Elastizitätsmodul von 1.9 GPa^[12] und eine niedrigere Zugfestigkeit^[7] als PLLA auf. PDLLA wird bevorzugt als Drug-Delivery-Material angewendet.^[13]

Das biologische Abbauverhalten von PLA hängt stark von seiner Struktur ab. PDLLA verliert seine Festigkeit in 1 bis 2 Monaten und baut sich innerhalb von 12 bis 16 Monaten ab.^[12] PLLA baut langsamer als PDLLA ab. Es verliert seine Festigkeit erst nach 5 Monaten.^[12] Vollständiger Abbau von PLLA verlangt 2 bis 5.6 Jahre.^[13] Um die mechanischen Eigenschaften und die Abbaugeschwindigkeit zu optimieren, werden verschiedene Copolymere von L-Dilactid mit DL-Dilactid oder Diglycolid untersucht. PLA wird hydrolytisch oder enzymatisch wieder zur Milchsäure abgebaut. Durch den Zitronensäurezyklus wird die Milchsäure ebenfalls zu CO₂ und Wasser umgewandelt.^[12]

2.2 Katalysatoren

Polyestersynthesen, die entweder durch ROP oder durch Polykondensation durchgeführt werden, erfordern einen Katalysator oder Initiator. Ein guter Katalysator oder Initiator soll folgende Bedingungen erfüllen.^[31] Er soll hohe Produktivität besitzen, womit hohe Reaktionsgeschwindigkeit, hoher Umsatz und hohe Molmasse bei geringem Einsatz des Katalysators/Initiators erreicht werden können. Die Molmassenverteilung soll möglichst eng sein und die Nebenreaktionen sollen verhindert werden. Verschiedene Architekturen des Polymers, wie z. B. statistische Copolymere, Blockcopolymere oder sternförmige Polymere, sollen zugänglich sein.

2.2.1 Bismutverbindungen

In vielen Fällen werden Schwermetallverbindungen als Katalysator eingesetzt. Aber bei der Synthese der biologisch abbaubaren Polymere muss die Toxizität auch berücksichtigt werden, da die biologisch abbaubaren Polymere viel im pharmazeutischen oder medizinischen Bereich verwendet werden. Industriell wird bisher Zinn(II)-2-ethylhexanoat (SnOct_2) wegen seiner hohen Effektivität und Thermostabilität verwendet. Von der FDA wurde SnOct_2 auch als Lebensmittelstabilisator zugelassen.^[31] Jedoch ist SnOct_2 wie alle anderen Zinnverbindungen zytotoxisch und gefährlich für alle Organismen und den Metabolismus aller Zellen. Deshalb sollten Katalysatoren mit geringerer Toxizität verwendet werden.

In Kosmetik und Pharmazeutik werden Anwendungen von Bismutverbindungen bereits seit ca. 250 Jahre untersucht.^[31,32] Der erste Bericht von der Anwendung einer Bismutverbindung war 1786 durch Louis Odier für die Behandlung von Dyspepsie.^[33,34] Im vergangenen Jahrhundert wurden verschiedene Bismutverbindungen zur Behandlung von Syphilis, Bluthochdruck, Infektionen, Hauterkrankungen und Magen-Darm-Erkrankungen verwendet.^[33,35] Dadurch werden Bismutverbindungen mit sehr geringer Toxizität erkannt. Bismutverbindungen als Katalysator in ROP wurden erstmals 1985 in Polymerisation von L-Dilactid mit Bi(III)-2-ethylhexanoat (BiOct_3) bei hoher Temperatur (120 – 180°C) eingesetzt.^[31,36] Seitdem werden viele Bismutverbindungen, z. B. Bi(III)acetat (BiAc_3),^[37] Bi(III)-*n*-hexanoat (BiHex_3),^[38,39] Bi(III)halogenid (BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3 und BiI_3)^[40], als Katalysatoren untersucht. Diese Verbindungen sind stabil bei Anlagerung, nicht toxisch und kostengünstig. Allerdings sind sie weniger reaktiv als SnOct_2 und nicht geeignet für Herstellung von Polymeren mit hohen Molmassen.^[31] Außerdem ist zusätzlich ein Alkohol als Coinitiator zur Kontrollierung der Molmasse erforderlich.^[31] Um diese Schwächen umzugehen, ist ein einseitiger Katalysator zu betrachten, welcher nur eine aktive Stelle enthält. Als eine Möglichkeit wurden Diphenylbismutalkoxide vorgestellt. Durch Synthese von Diphenylbismut(III)bromid (Ph_2BiBr) sind variable Diphenylbismutalkoxide zugänglich.^[41]

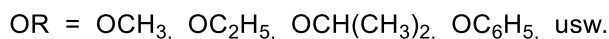
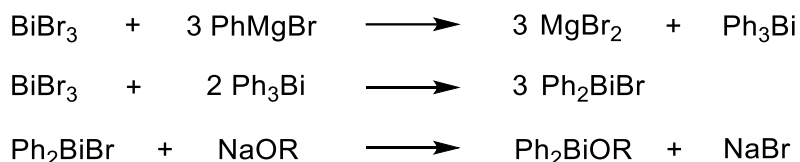


Abb. 8: Synthese von Diphenylbismutalkoxiden^[31,41]

Bisher wird Diphenylbismutethoxid (Ph_2BiOEt) als Katalysator für ROP untersucht.^[42-44] Es wird nachgewiesen, dass Ph_2BiOEt reaktiver als die BiHex_3 -Alkohol-Kombination ist. Im Vergleich mit SnOct_2 -Alkohol-Kombinationen ist Ph_2BiOEt bei 120°C weniger reaktiv aber bei niedriger Temperatur reaktiver. Sogar bei 20°C kann die ROP von ϵ -Caprolacton mit Ph_2BiOEt katalysiert werden, aber nur mit langsamer Geschwindigkeit.^[31] Auch Ph_2BiBr und Ph_3Bi , die Zwischenprodukten für Sythese von Ph_2BiOEt sind, werden bei ROP von ϵ -Caprolacton erforscht.^[45,46] Beide sind weniger reaktiv als Ph_2BiOEt .

2.2.2 Organoverbindungen

Außer metallorganischen Verbindungen können metallfreie niedermolekulare Organoverbindungen als Katalysator für ROP eingesetzt werden. Der erste Einsatz von Organokatalysatoren in ROP wurde 2001 für die Polymerisation von Dilactid mit 4-(dimethylamino)pyridin (DMAP) und verschiedenen Alkoholen berichtet.^[47] Danach haben sich die Untersuchungen in diesem Bereich breit entfaltet. Derzeit sind Organokatalysatoren als eine wichtige Alternative zu organometallischen Katalysator anzusehen. Solche Verbindungen sind einfach zu synthetisieren, meistens nur durch ein oder zwei Schritte, deshalb sind sie kostengünstig. Polymerisationen können unter milden Bedingungen, wie Raumtemperatur, normale gebräuchliche Lösungsmitteln und kurze Reaktionszeit, durchgeführt werden. Die Molmasse lässt sich kontrollieren und besitzt eine schmale Dispersität. Zum Schluß können die Katalysatoren durch einfaches Waschen vom Polymer getrennt werden.^[49]

Organokatalysatoren können in zwei Gruppen eingeordnet werden: nukleophile Verbindungen und Wasserstoffbrücken-bildende Verbindungen.^[48-50]

Nukleophile Katalysatoren sind z. B. tertiäre Amine, N-heterocyclische Carbenen und Phosphine. Dabei greift das Nukleophil an der Carbonylgruppe des Lactons nukleophil an, wodurch sich ein Zwitterion bildet und die Polymerisation gestartet wird.

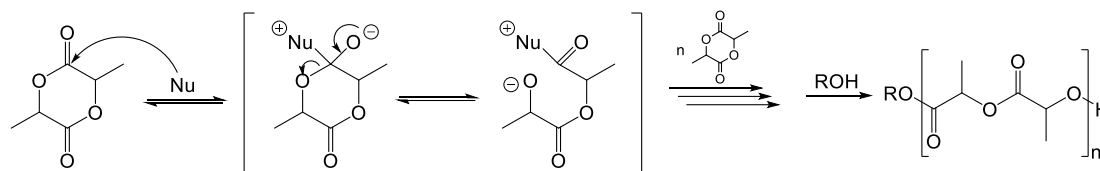


Abb. 9: Schema des nukleophilen Mechanismus⁴⁸

Wasserstoffbrücken-bildende Katalysatoren (H-Kat.) katalysieren die ROP durch Bildung einer Wasserstoffbrücke. Ein Alkohol als Coinitiator ist meistens erforderlich. Die Wasserstoffbrücke wird zuerst zwischen Katalysator und Coinitiator gebildet, damit der Coinitiator aktiviert wird. Dabei dient der Katalysator als ein Wasserstoffakzeptor. Dann greift der Coinitiator an die Carbonylgruppe und startet die Polymerisation.

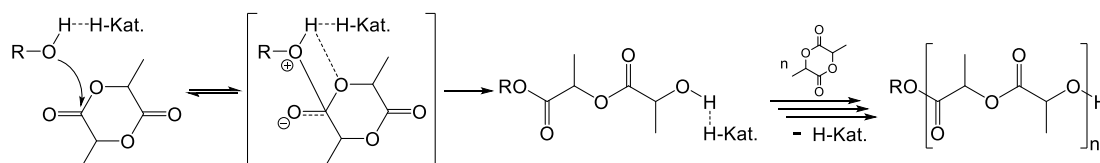


Abb. 10: Schema des Wasserstoffbrücken-bildenden Mechanismus^[49]

Nach ihren Molekülstrukturen werden H-Kat. weiter klassifiziert (Abb. 11:).

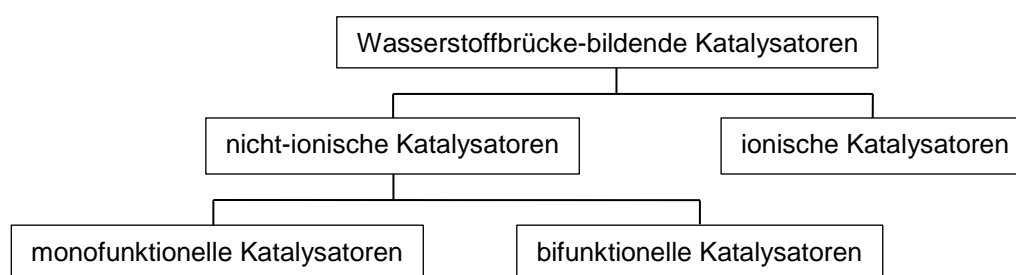


Abb. 11: Klassifizierung der Wasserstoffbrücke-bildenden Katalysatoren^[49]

Bei nicht-ionischen Katalysatoren handelt es sich um neutrale Organomoleküle. Monofunktionelle Katalysatoren (z. B. cyclische Amidine, Phosphazene, usw.) besitzen nur eine Wasserstoffakzeptorgruppe und können nur den Coinitiator aktivieren. Verbindungen bifunktioneller Katalysatoren (z. B. Guanidine, Aminothiazoline, usw.) enthalten zwei funktionelle Gruppen, die jeweils als

Wasserstoffakzeptor bzw. –donor dienen, wodurch nicht nur der Coinitiator sondern auch das Monomer aktiviert werden können.^[49,50]

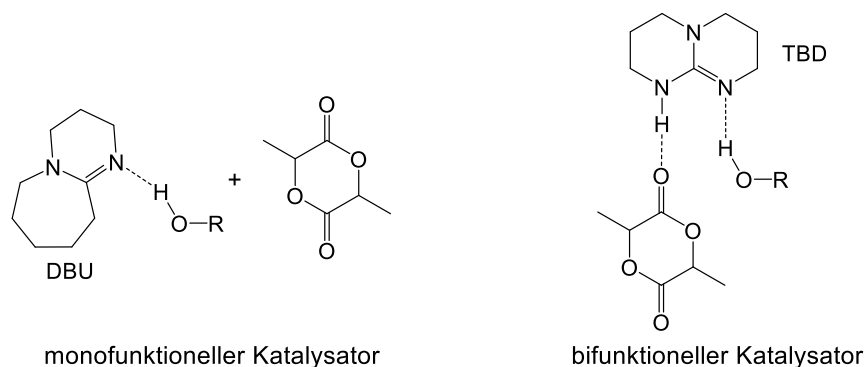


Abb. 12: Beispiele eines monofunktionalen bzw. bifunktionalen Katalysators^[49]. DBU, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; TBD, 1,3,5-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en.

Ionische Katalysatoren sind meistens Salze der Amine mit Struktur $[A^- R_3N^+-H]$. Sie werden normalerweise als Cokatalysator eingesetzt und aktivieren der Carbonylgruppe des Monomers durch $N^+C-H \cdots C=O$ Wechselwirkung.^[49]

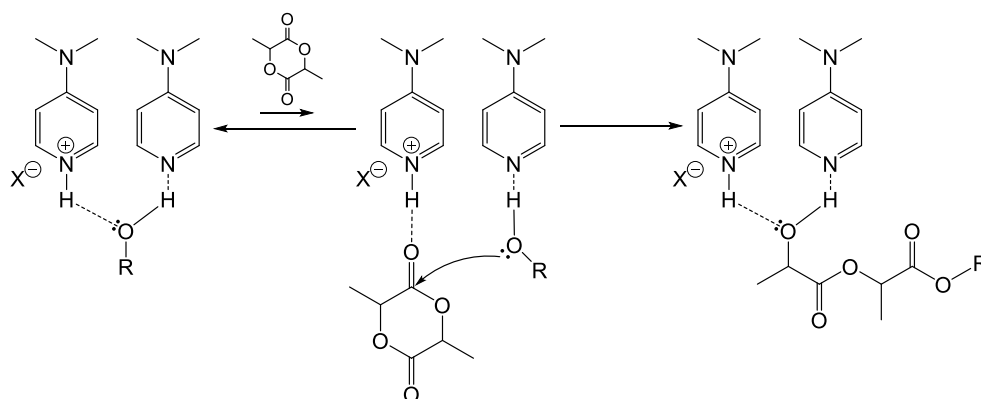
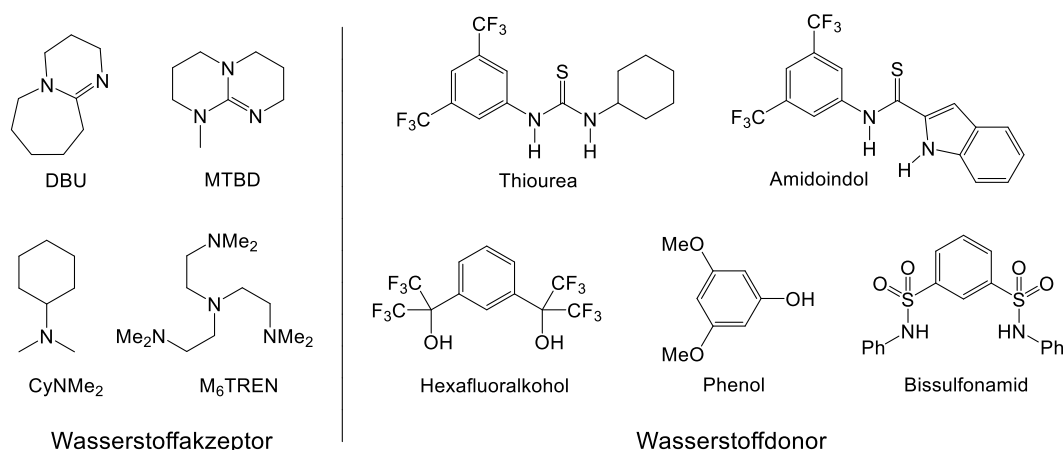


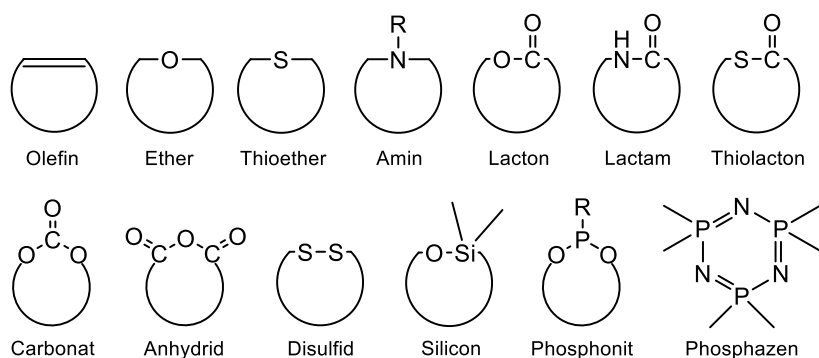
Abb. 13: Katalysatorsystem von DMAP/DMAP·HX ($X = Cl, SO_3CH_3, SO_3CF_3$).^[49]

Die monofunktionalen Katalysatoren, die Wasserstoffakzeptoren sind, können auch mit einem Wasserstoffdonor ein bifunktionelles Katalysatorsystem bilden. Der Vorteil gegenüber einem bifunktionalen Katalysator ist die große Variationsvielfalt der von Akzeptor-Donor-Kombination. Als Wasserstoffdonor können Thiourea, Amidoindol, Hexafluoralkohol, Phenol, (Bis)Sulfonamid dienen. Die Auswahl des Kombinationspaars hängt von Eigenschaften der Katalysatoren und der Reaktivität des Monomers ab.^[49]


Abb. 14: Wasserstoffakzeptor bzw. –donor als Katalysatoren für ROP.^[49]

2.3 Ringöffnende Polymerisation

Die ringöffnende Polymerisation (ROP) ist neben der Kettenwachstumspolymerisation (radikalisch und ionisch) und der Polykondensation einer der wichtigsten Wege zu Polymeren.^[51] Bei einer ROP wird der Ring eines cyclischen Monomers geöffnet und Polymer synthetisiert. Einige ROP laufen als Kettenwachstumspolymerisation ab. Für viele ROP ist der Mechanismus jedoch wesentlich komplizierter. Mehrere industriell wichtige Polymere werden mittels ROP produziert, wie z. B. Polycycloocten, Polynorbornen, Polyethylenglycol, Polysiloxan und Polyphosphazen. Es gibt eine Reihe von cyclischen Monomeren (Abb. 15) für ROP.^[51]


Abb. 15: Cyclische Monomeren^[51]

Biologisch abbaubare Polyester werden aus Lactonen durch ROP gewonnen. Im Vergleich zum anderen Polymerisationsweg der Polykondensation weist ROP wesentliche Vorteile auf. Wie in Kap. 2.1 beschrieben, können bei ROP

niedermolekulare Nebenprodukte verhindert werden, damit hohe Molmasse erreicht werden können. Die Reaktionsbedingungen sind mild. Außerdem handelt es sich bei der Polykondensation um eine Stufenwachstumspolymerisation und bei der ROP von Lactonen meistens um eine Kettenwachstumspolymerisation. Bei der Kettenwachstumspolymerisation lassen sich die Molmasse bzw. die Molmasseverteilung besser kontrollieren.^[50] Je nach Zugabe von Katalysator bzw. Initiator können die Mechanismen kationische, anionische, enzymatische, nukleophile oder H-Brücken bildende Spezies umfassen. Alternativ kann auch ein Koordinations-Insertions-Mechanismus vorliegen.^[16,18,45,48-53]

2.3.1 Reaktionsmechanismus mit Organobismut-Verbindung

ROP, die von Organobismut-Verbindung bzw. anderen Organometallverbindungen mit freien p- oder d-Orbitalen katalysiert wird, verläuft nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus.

Wird Ph_2BiBr als Katalysator verwendet, koordiniert zuerst der Carbonylsauerstoff des Lactons an das Bismutatatom (Abb. 16).

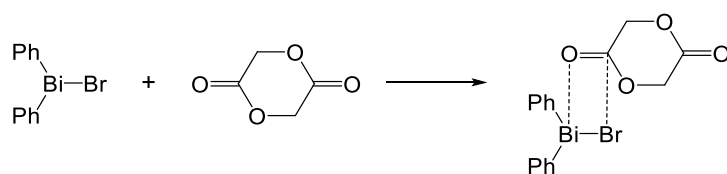


Abb. 16: Koordinierung von Diglycolid am Ph_2BiBr ^[45,53]

Durch Elektronenwanderung wird die Ester-Bindung gespalten und der Ring geöffnet. Dabei erfolgt die Insertion der Monomereinheit zwischen der kovalenten Bismut-Bromid-Bindung (Abb. 17).

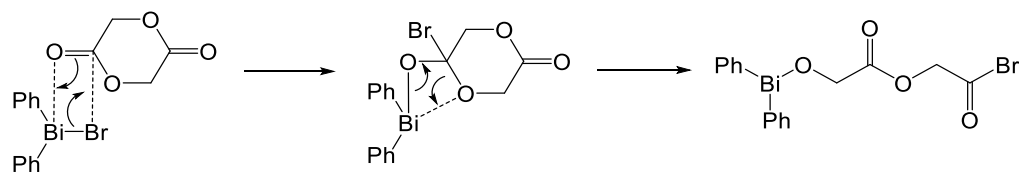


Abb. 17: Ringöffnung und Insertion der ersten Monomereinheit^[45,53]

Danach koordiniert weiteres Monomer an die Bismut-Sauerstoff-Bindung und somit fängt das Kettenwachstum an (Abb. 18).

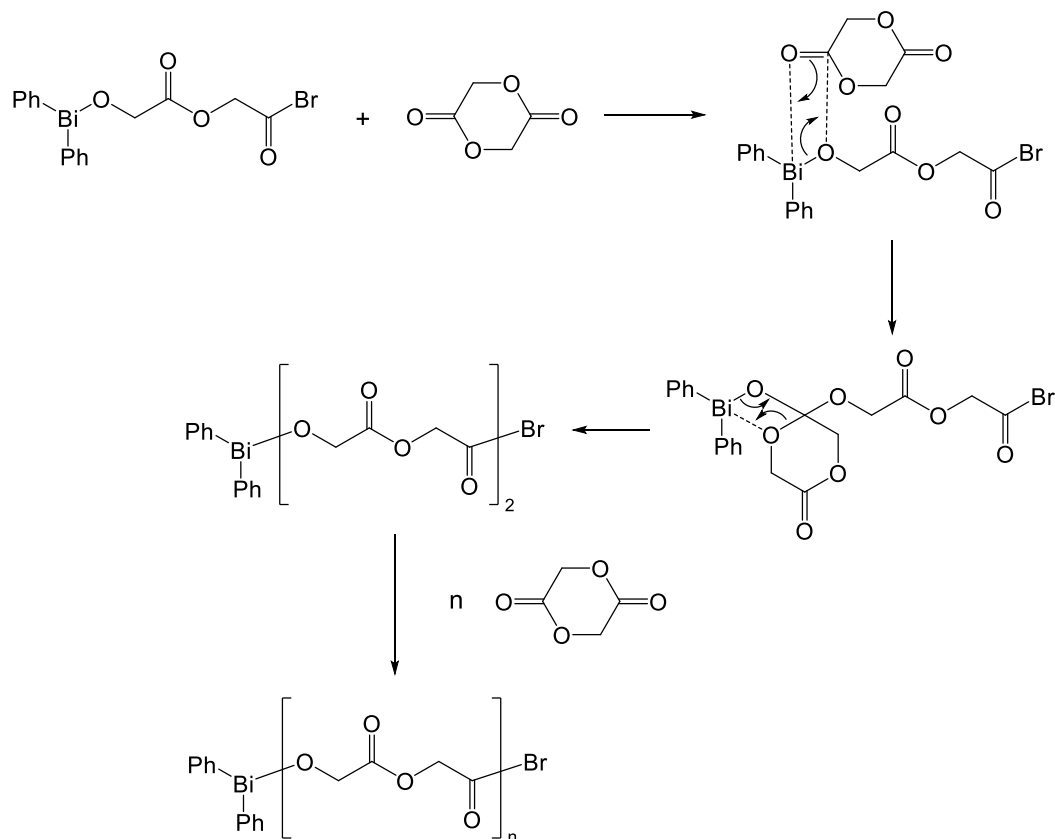


Abb. 18: Kettenwachstum durch Insertion weiterer Monomer^[45,53]

Zum Schluss wird die Polymerisation durch Zugabe eines Terminierungsreagenzes terminiert, indem die Katalysatorgruppe am Kettenende durch eine andere Endgruppe ersetzt wird. Wird Ethylacetat verwendet, wird die Acetyl-Gruppe und Ethoxid-Gruppe an beiden Kettenenden angebaut (Abb. 19).

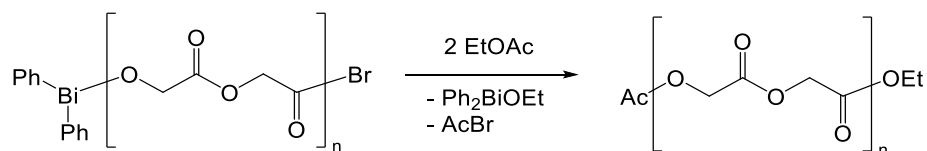
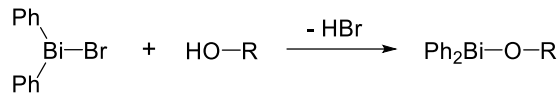
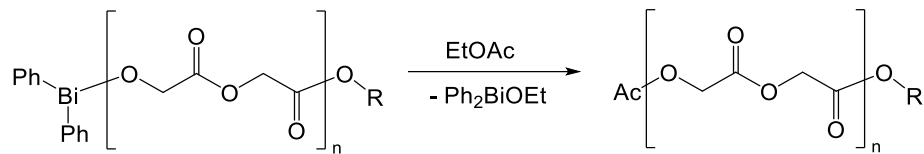


Abb. 19: Terminierung der Ph₂BiBr-katalysierten ROP mit Ethylacetat^[45,53]

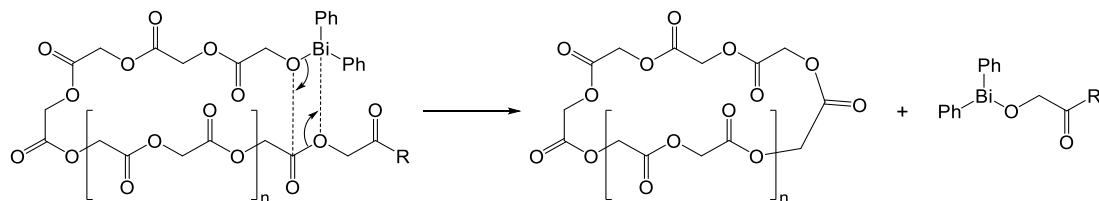
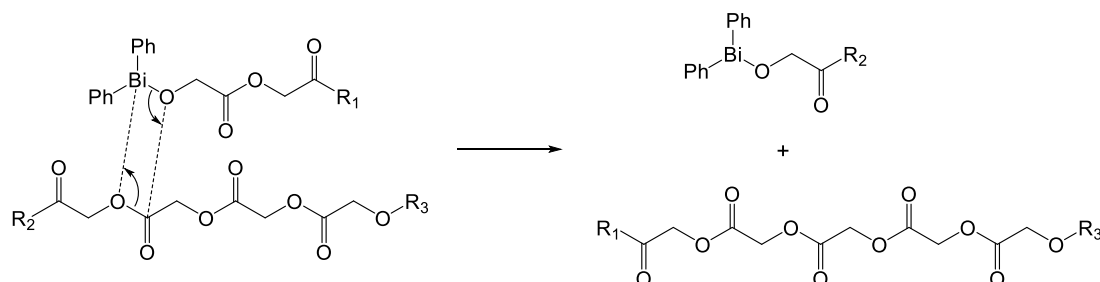
Jenach Bedarf könnten auch Coinitiatoren verwendet werden. Die Coinitiatoren handeln sich meistens um protische Organoverbindungen, z.B. 1-Dodecanol oder Tetraethylenglycol. Bei Vorhandensein eines Coinitiators wird der Katalysator bevorzugt mit dem Coinitiator versetzt und dadurch aktiviert (Abb. 20).

Abb. 20: Aktivierung des Katalysators durch Zugabe eines Coinitiators^[45,53]

Nach der Aktivierung des Katalysators koordiniert die Monomereinheit an die Metall-Sauerstoff-Bindung und das Kettenwachstum wird gestartet. Bei der Terminierung wird nur die metallhaltige Gruppe abgespalten und die Gruppe vom Coinitiator verbleibt im Polymer (Abb. 21).

Abb. 21: Terminierung der ROP mit Ethylacetat bei Vorhandeln eines Coinitiators^[45,53]

Bei der ROP treten jedoch auch Nebenreaktionen auf. Die Häufigste davon ist die Umesterung, da die katalytische Spaltung der Esterbindung nicht nur bei Ringöffnung des Monomers sondern auch bei Kettenspaltung des Polymers stattfinden kann. Die Umesterung wird zwischen intramolekular (Abb. 22) und intermolekular (Abb. 23) unterschieden.^[54]

Abb. 22: Intramolekulare Umesterung^[54]Abb. 23: Intermolekulare Umesterung^[54]

Bei Temperaturerhöhung und Zeitverlängerung wird die Wahrscheinlichkeit der Umesterung verstärkt.^[55,56] Dies führt zu einer signifikanten Verkürzung der Polymerkette.

2.3.2 Reaktionsmechanismus mit Organokatalysator

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ist ein monofunktioneller H-Kat. Bei Vorhandensein eines alkoholischen Coinitiators wird zuerst eine Wasserstoffbrücke zwischen DBU und dem Coinitiator gebildet. In dieser Arbeit wird Tetraethylenglycol (TEG) verwendet. Da TEG zwei Hydroxylgruppen an den beiden Moleküleenden hat, gibt es zwei aktive Stellen für ROP (Abb. 24).

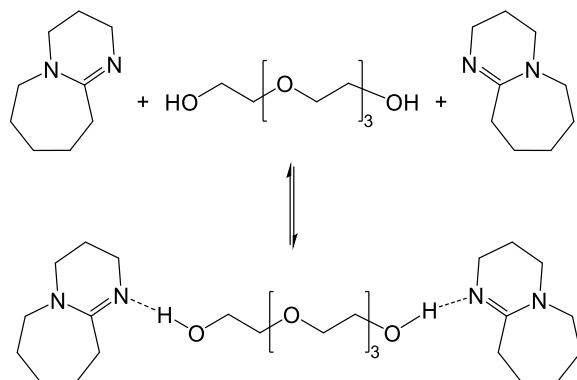


Abb. 24: Aktivierung des Initiators durch H-Brücken-Bindung^[57]

Dann greift die Hydroxylgruppe des TEGs an die Carbonylgruppe des Dilactids an. Durch Elektronenwanderung wird der Ring geöffnet und die Polymerisation gestartet (Abb. 25).

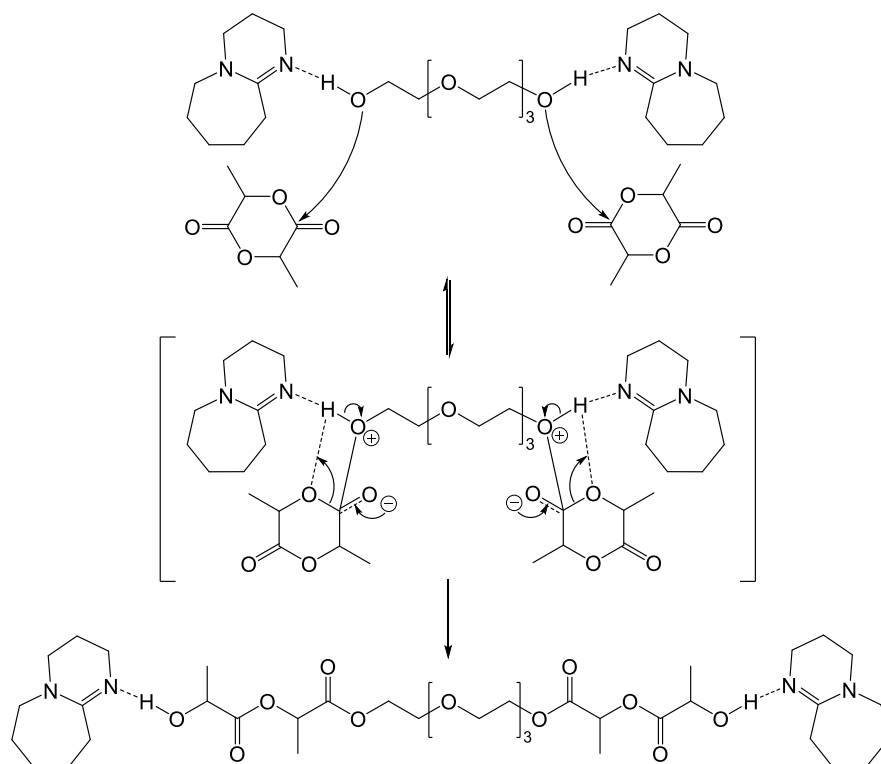


Abb. 25: Anlagerung der ersten Monomereinheiten^[57]

Durch weitere Anlagerung des Monomers wächst die Polymerkette (Abb. 26).

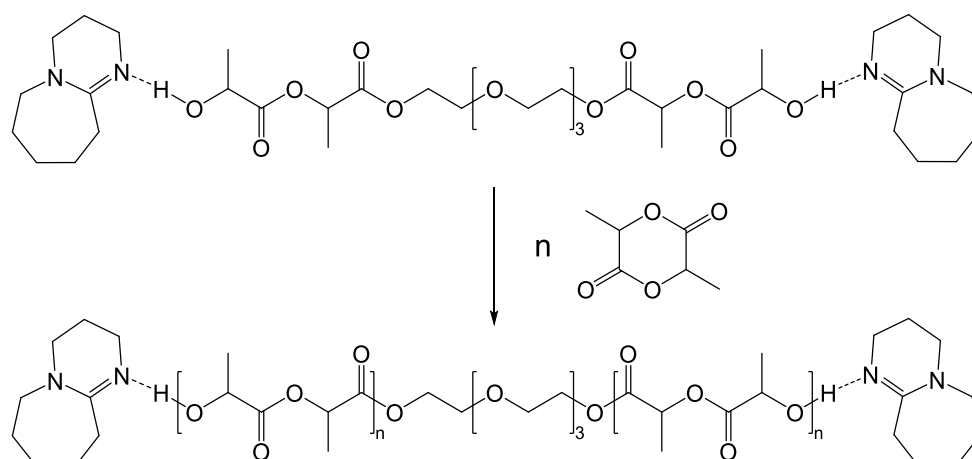


Abb. 26: Kettenwachstum durch Insertion weiterer Monomere^[57]

Beenden der Polymerisation erfolgt durch Zugabe einer Säure, z. B. Benzoessäure, indem die Wasserstoffbrücke zum basischen DBU gespalten wird (Abb. 27).

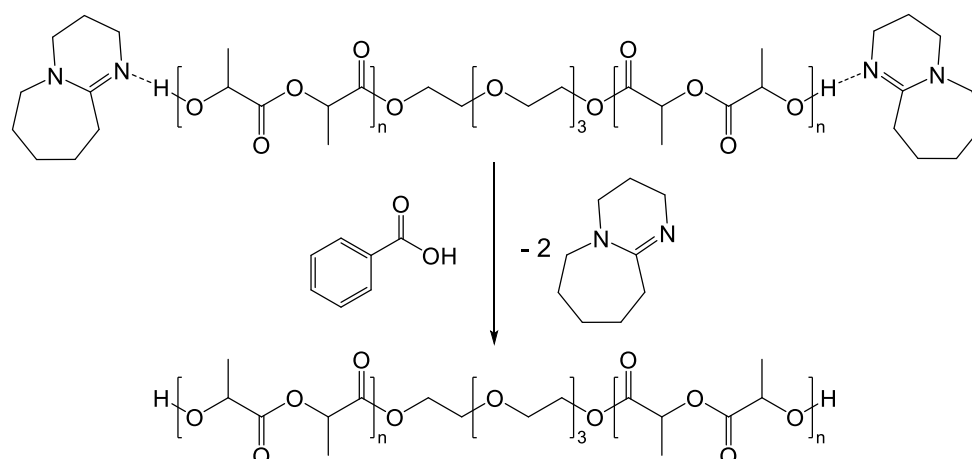


Abb. 27: Terminierung der ROP durch Zugabe von Quenchmittel^[57]

Ebenfalls wie mit organometallischen Katalysatoren kann auch mit Organokatalysatoren die Umesterung als Nebenreaktionen stattfinden.

Da nach der Terminierung die Hydroxylgruppen am Kettenenden verbleiben, kann die Polymerisation durch Zugabe von DBU wieder aktiviert werden. Bei vorhandensein von anderen Lactonen wie Diglycolid können Blockcopolymere hergestellt werden.

2.4 Biologischer Abbau

Verpackungen, Drug-Delivery-Systeme oder Implantate aus biologisch abbaubaren Material werden nach oder während ihrer Benutzung enzymatisch oder hydrolytisch abgebaut. Hauptsächlich werden aliphatische Polyester bzw. andere synthetische bioabbaubare Polymere hydrolytisch abgebaut.^[10,58]

Sowohl in basischen als auch sauren Medien wird die Hydrolyse beschleunigt. Der Angriff erfolgt in der Kettenmitte oder am Kettenende. In Abb. 28 und Abb. 29 wird PGA als Beispiel im basischen bzw. sauren Medium hydrolytisch abgebaut. Im basischen Medium wird durch Angriff am Kettenende zuerst ein Ring gebildet und ein Diglycolid freigesetzt. Das Diglycolid wird weiter zur Glycolsäure hydrolysiert. Im sauren Medium wird dagegen direkt ein Glycolsäure-Molekül abgespalten. Beim Angriff in der Kettenmitte finden Kettenbrüche statt, so dass mehrere kürzere Ketten entstehen und die mittlere Molmasse verringert wird.^[59]

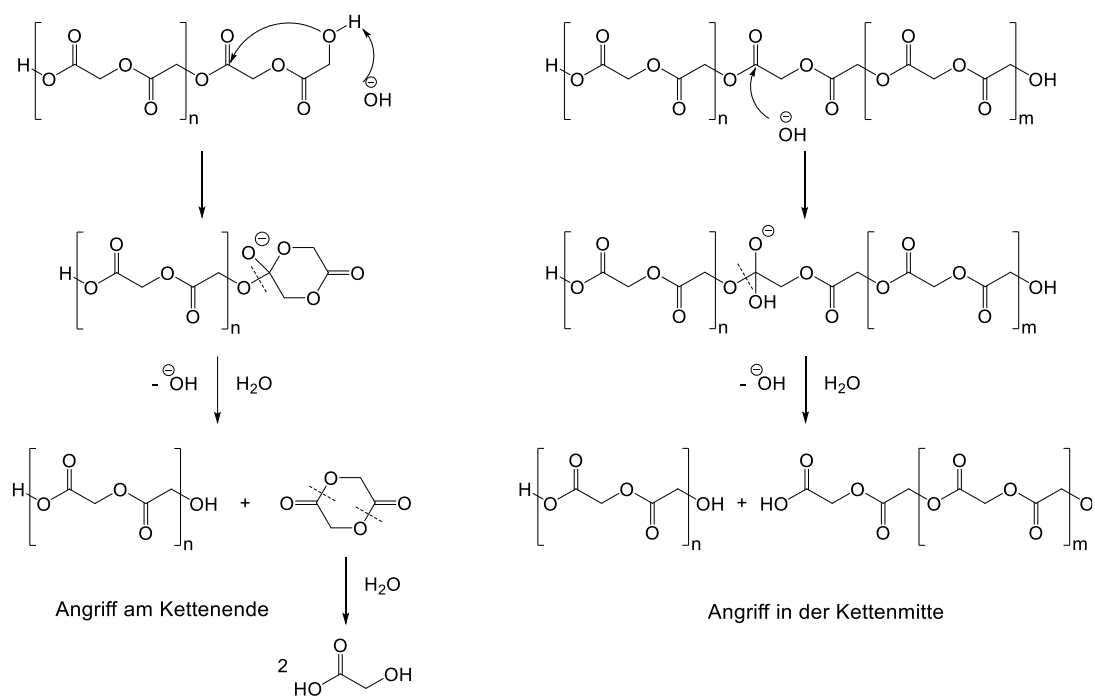
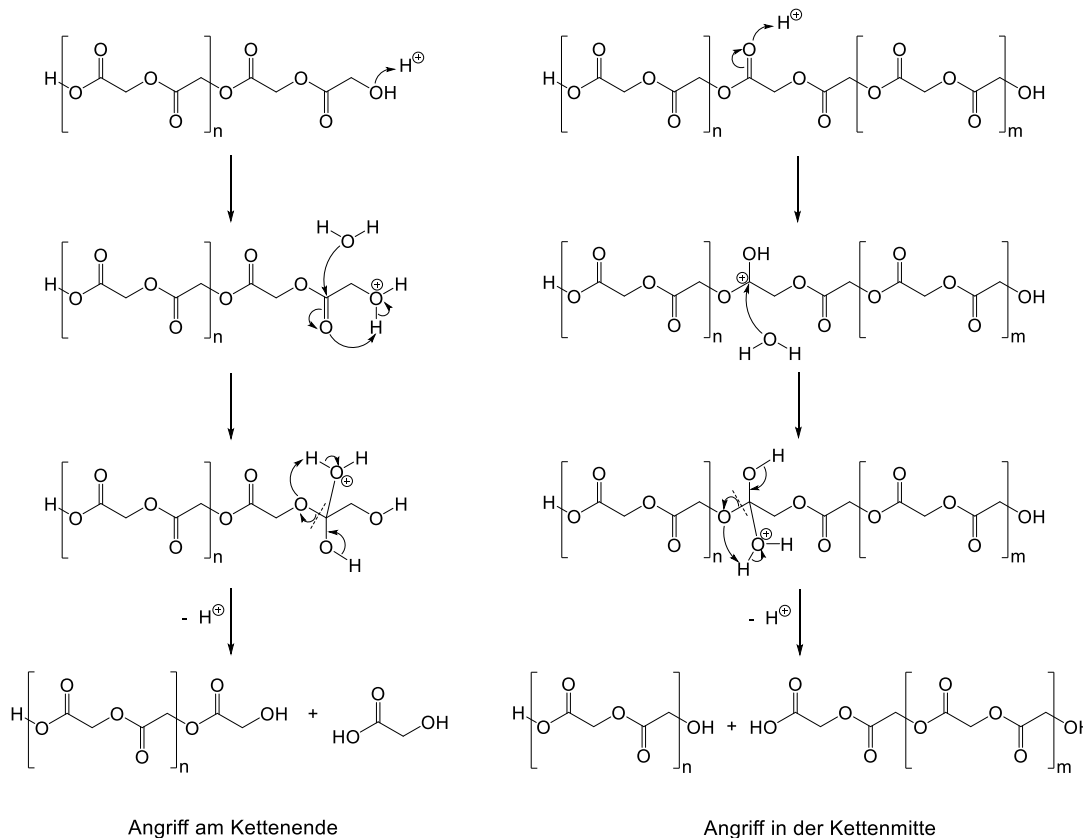


Abb. 28: Hydrolysierung in basischer Umgebung^[59]

Abb. 29: Hydrolysierung in saurer Umgebung^[59]

Abbau der Polymermatrix findet entweder auf der Oberfläche (Oberflächenabbau), innerhalb des Materials (Massenabbau) oder gleichzeitig an beiden Stellen statt.^[10,58,60] Wo der hydrolytische Abbau erfolgt hängt von der Geschwindigkeit der Wasserdiffusion in den Matrixkörper und dem Polymerabbau ab.^[60] Wenn der Abbau viel schneller als die Diffusion ist, findet der Abbau auf der Wasser-Matrix-Grenzfläche statt. Damit wird die Oberfläche des Materials stets entfernt, sodass das gesamte Volumen abnimmt (Abb. 30). Die effektive Abbaugeschwindigkeit bleibt während des Prozesses unverändert.^[60,61] Falls das Wasser vor Beginn des Abbaus sehr schnell die Matrix durchdringt, findet der Abbau über die gesamte Matrix statt, während keine signifikante Volumenschrumpfung beobachtet wird (Abb. 30). Dieser Vorgang ist komplizierter und die effektive Geschwindigkeit ändert sich jeder Zeit.^[60,61]



Abb. 30: Schema des Vorgangs vom Oberfläche- bzw. Massenabbau^[61]

Oberflächen- oder Massenabbau ist eine wichtige Eigenschaft eines Materials. Dadurch werden die Anwendungen des Polymers bestimmt. Beispielsweise werden für Drug-Delivery-Systeme Materialien mit Oberflächenabbau bevorzugt, da die Wirkstoffe durch den konstanten Abbau regelmäßig freigesetzt werden können. Während bei Implantaten oder künstlichem Gewebe Materialien mit Massenabbau bevorzugt sind, da sie ihren Gestalt halten und notwendige Wasserdiffusion erlauben können. Hydrophobe Polymere wie Polyanhydrid, Polyacetal oder Polycarbonat unterliegen einem Oberflächenabbau. Bei Polyester wie PCL, PGA, PLA oder PLGA findet wegen der instabilen Esterbindungen Massenabbau leicht statt.^[60]

Obwohl die Polyester meistens in Masse abgebaut werden, ist die Abbaugeschwindigkeit je nach der Fragmentlänge zwischen Esterbindung, der Kristallinität, der Porosität, der Polymerkettenlänge und der Zusammensetzung unterschiedlich. In Tab. 1 werden die Abbauzeiten der biologisch abbaubaren Polyester bzw. ihrer Copolymere zusammengefasst.^[23]

Tab. 1: Abbauzeit verschiedener Polyester^[23]

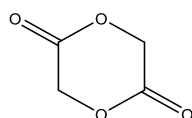
Polymer	Abbauzeit / Monate
Polyglycolid	6 – 12
Polycaprolacton	> 24
Poly-L-Lactid	> 24
Poly-DL-Lactid	12 – 16
Poly-(DL-Lactid-co-Glycolid) 50:50	1 – 2
Poly-(DL-Lactid-co-Glycolid) 65:35	3 – 4
Poly-(DL-Lactid-co-Glycolid) 75:25	4 – 5
Poly-(DL-Lactid-co-Glycolid) 85:15	5 – 6

3 Experimenteller Teil

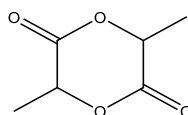
3.1 Verwendete Substanzen

3.1.1 Monomere

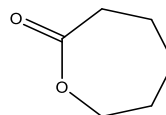
Diglycolid (Sigma-Aldrich, 99.9%) und DL-Dilactid (Acros Organics, 99%) werden zweimal aus getrocknetem Toluol umkristallisiert (ca. 20 g mit 20 mL Toluol), unter Hochvakuum getrocknet. Diglycolid wird im Gefrierschrank bei -20°C gelagert und Dilactid wird im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. ϵ -Caprolacton (Sigma-Aldrich, 97%) wird mit Calciumhydrid (Fluka, 95%) versetzt und nach 2 Tagen durch Vakuumdestillation gereinigt (86°C am Kopf bei 1.6 mbar). Das reine ϵ -Caprolacton wird unter Stickstoffatmosphäre über Molekularsieb (4Å) im Kühlschrank bei 4°C gelagert.



Diglycolid

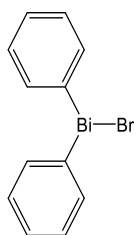
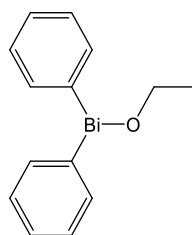
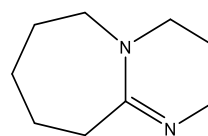


Dilactid

 ϵ -Caprolacton

3.1.2 Katalysatoren

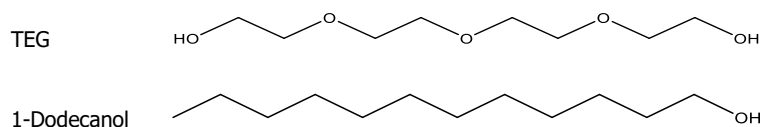
Diphenylbismut(III)bromid (Ph_2BiBr) bzw. Diphenylbismut(III)ethoxid (Ph_2BiOEt) werden entsprechend der Synthesevorschrift in Kapitel 3.2 hergestellt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, Fluka, 99%) wird wie erhalten verwendet.

 Ph_2BiBr  Ph_2BiOEt 

DBU

3.1.3 Initiatoren

Tetraethylenglycol (TEG, Fluka, 99%) und 1-Dodecanol (1-Dod, Fluka, 99.8%) werden wie erhalten verwendet.



3.1.4 Lösungsmittel

Toluol (Sigma-Aldrich, 99.9%) und THF (BASF, 99%) werden mit CaCl_2 vorgetrocknet und unter Stickstoffatmosphäre über Molekularsieb (4\AA) gelagert. Diethylether (Roth, 99.5%), Ethanol (Merck, 99.9%) und Ethylacetat (Riedel, 99%) werden unter Stickstoffatmosphäre über Molekularsieb (4\AA) aufbewahrt. Chloroform (Sigma-Aldrich, 99.5%), Trifluoressigsäure (TFA, Carl Roth GmbH, 99.9%), Hexafluorisopropanol (HFIP, Fluorochem, 99%), Methanol (Bayer, 99%) werden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

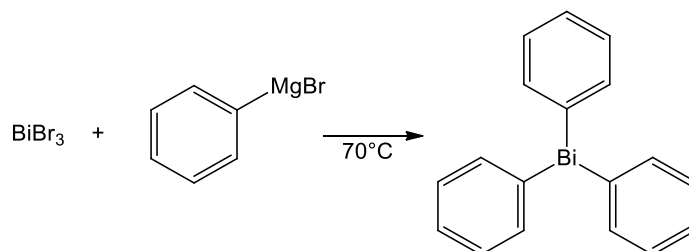
3.1.5 Weitere Chemikalien

Bismut(III)bromid (BiBr_3 , Sigma-Aldrich, 98%), Phenylmagnesiumbromid (PhMgBr , Sigma-Aldrich, 3 M Lösung in Diethylether), Ammoniumchlorid (NH_4Cl , Carl Roth GmbH, 99.5%), Benzoesäure (Merck, 99.5%), Kaliumtrifluoracetat (Sigma-Aldrich, 98%), Natriumethanolat (NaOEt , Sigma-Aldrich, 21 Gew% in Ethanol), Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , Merck, PA) und di-Natriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4 , Merck, PA) werden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

3.2 Durchführung der Synthese des organometallischen Katalysators

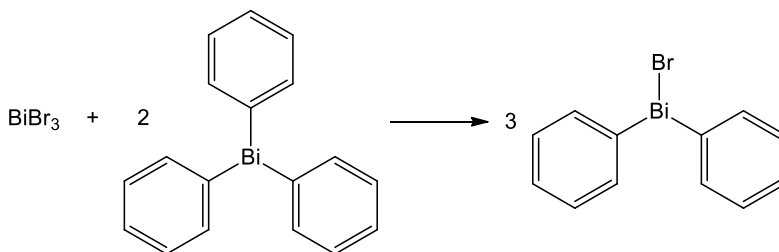
Als organometallischer Katalysator dient das Diphenylbismut(III)bromid (Ph_2BiBr) bzw. Diphenylbismut(III)alkoxid (Ph_2BiOEt).

1) Synthese von Triphenylbismut(III) (Ph_3Bi)^[62]

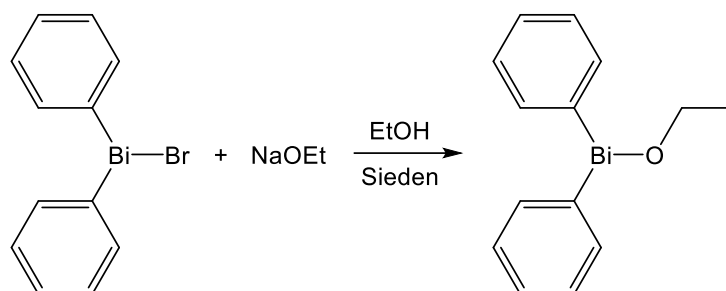


Ein 250-mL-Einhalskolben wird zuerst mit Stickstoff ca. 10 Min gespült. Dann wird im Kolben BiBr_3 (8.97 g, 20 mmol) in 20 mL trockenem Diethylether gelöst. Anschließend werden 20 mL einer 3 M Lösung von PhMgBr in trockenem Diethylether zugetropft. Das Gemisch wird für 10 min gerührt und dann auf 70°C für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Schließlich wird das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und mit Eis und Ammoniumchlorid versetzt. Das Gemisch wird mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

2) Synthese von Diphenylbismut(III)bromid (Ph_2BiBr)^[63]



Ph_3Bi und BiBr_3 (Massenverhältnis $\text{Ph}_3\text{Bi}:\text{BiBr}_3 = 2:1$, Ph_3Bi leicht im Überschuss) werden getrennt in trockenem Diethylether gelöst. Dann wird die BiBr_3 -Lösung mittels Spritze langsam in die Ph_3Bi -Lösung unter Rühren getropft. Der gelbe Niederschlag wird über eine Fritte abgesaugt und mehrfach mit trockenem Diethylether nachgewaschen.

3) Synthese von Diphenylbismut(III)ethoxid (Ph_2BiOEt)^[41]

4,43 g (10 mmol) Ph_2BiBr werden in 50 mL des Ethanols gelöst bzw. suspendiert. Eine Lösung von 10 mmol des Natriumethanolats wird unter Rühren bei Raumtemperatur zu Ph_2BiBr -Lösung getropft. Das Gemisch wird bis zum Sieden erhitzt und heiß über eine vorgetrocknete Fritte filtriert. Das Filtrat wird abgekühlt und für 24 h kalt stehen gelassen. Das Produkt kristallisiert in farblosen Kristallnadeln aus. Das kristalline Produkt wird abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

3.3 Allgemeine Polymerisationsdurchführung**3.2.1 Durchführung der ringöffnenden Homopolymerisationen von ϵ -Caprolacton, Diglycolid und Dilactid mittels Diphenylbismut-bromid****3.2.1.1 Polymerisation ohne Coinitiator**

In dem Reaktionsgläschen werden destilliertes ϵ -Caprolacton (1 g, 8.8 mmol) und Ph_2BiBr (10 mg, 0.022 mmol, 1.0 Gew% bezogen auf ϵ -Caprolacton) eingewogen und gut gemischt. Das Gläschen wird mit Schraubdeckel mit Septum verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mit Stickstoff ca. 3 Min gespült. Dann wird das Gläschen in einen auf 130°C vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach der Reaktion wurde das Gemisch mit Eis gekühlt, in wenig Chloroform gelöst und in Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird unter Vakuum getrocknet.

Nach dieser Vorschrift werden auch Homopolymerisationen von Dilactid bzw. Diglycolid durchgeführt. Polyglycolid löst sich nicht in Chloroform, deshalb wird es mittels einer Soxhlet-Apparatur mit Ethylacetat für 3 Stunden gereinigt. Das erhaltene Polymer wird mittels Vakuum getrocknet.

3.2.1.2 Polymerisation mit Coinitiator

Als Coinitiatoren dienen TEG und 1-Dodecanol. Vor der Reaktion werden Stammlösungen in Toluol von TEG und 1-Dodecanol hergestellt. Die Konzentrationen sind $14 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ für TEG, $13 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ für 1-Dodecanol. Durch Zugabe von 0.1 mL Stammlösung zur Reaktionsmischung entspricht dies 0.1 mol% Coinitiator bezogen auf 1 g Dilactid.

In einem Reaktionsgläschen werden Dilactid (1 g, 6.94 mmol) und Ph_2BiBr (0.0031 g, 0.00694 mmol, 0.1 mol% bezogen auf Dilactid) eingewogen und gut gemischt. Dann wird 0.1 mL Initiatorlösung zugetropft. Das Gläschen wird mit Schraubdeckel mit Septum verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird unter Hochvakuum getrocknet, um das Lösungsmittel der Stammlösung zu entfernen. Dann wird das Gläschen in einen auf 140°C vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit Eis gekühlt, in wenig Chloroform gelöst und in Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird unter Hochvakuum getrocknet.

Wie in Kapitel 3.2.1.1 wird Polyglycolid mittels Soxhlet-Apparatur mit Ethylacetat für 3 Stunden gereinigt.

3.2.2 Durchführung der ringöffnenden Polymerisationen von Dilactid mittels DBU

Die Polymerisationen werden durch DBU in Gegenwart des Coinitiators TEG katalysiert. Als Quenchemittel dient Benzoesäure. Vor der Reaktion werden drei Stammlösungen von TEG, DBU und Benzoesäure in THF hergestellt. Die Konzentrationen sind $135 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ für TEG, $53 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ für DBU und

51 mg·mL⁻¹ für Benzoessäure (1.2 Äquivalente bezogen auf DBU). Die Zugabe von 0.1 mL Stammlösung entspricht 2 mol% TEG und 1 mol% DBU bezogen auf 0.5 g Dilactid.

In einem 10-mL Kolben wird Dilactid (0.5 g, 3.5 mmol) in 3 mL THF gelöst. 0.1 mL TEG-Stammlösung werden mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Die Lösung wird 3 min mit Stickstoff gespült und ca. 10 min gerührt, bis Dilactid vollständig gelöst ist. Falls Unterkühlung erforderlich ist, wird die Lösung in ein Eisbad getaucht und für weitere ca. 10 min gerührt. Dann wird unter Rühren 0.1 mL DBU-Stammlösung zugegeben. Nach der gewünschten Reaktionszeit wird 0.1 mL Benzoessäure-Stammlösung zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Das Polymer wird durch Ausfällung in Methanol isoliert und mittels Hochvakuum getrocknet.

3.2.3 Durchführung der ringöffnenden statistischen Copolymerisationen mittels Diphenylbismutbromid

3.2.3.1 Copolymerisation von ϵ -Caprolacton und Diglycolid

In einem Reaktionsgläschen werden ϵ -Caprolacton (0.57 g, 5 mmol), Diglycolid (0.58 g, 5 mmol) und Ph₂BiBr (11 mg, 0.025 mmol, 0.25 mol% bezogen auf die gesamte Monomermenge) eingewogen und gut gemischt. Das Gläschen wird mit Schraubdeckel mit Septum verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mit Stickstoff ca. 3 Min gespült. Danach wird das Gläschen in einen auf 140°C vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach der Reaktion von einer Stunde wurde das Gemisch mit Eis gekühlt, in wenig Chloroform gelöst und in Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird unter Vakuum getrocknet.

3.2.3.2 Copolymerisation von Dilactid und Diglycolid

In einem Reaktionsgläschen werden Dilactid (0.72 g, 5 mmol), Diglycolid (0.58 g, 5 mmol) und Ph₂BiBr (4.4 mg, 0.1 mol% bezogen auf die gesamte

Monomermenge) eingewogen und gut gemischt. Das Gläschen wird mit Schraubdeckel mit Septum verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird unter Hochvakuum getrocknet und mit Stickstoff befüllt. Dann wird das Gläschen in einen auf 130°C vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit Eis gekühlt, in wenig Chloroform (oder Trifluoressigsäure) gelöst und in Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird unter Vakuum getrocknet.

3.2.4 Durchführung der ringöffnenden Blockcopolymerisationen mittels Diphenylbismutbromid und DBU

Untersucht wird die Synthese des Triblockcopolymers von Polyglycolid-Polylactid-Polyglycolid. Das Polylactid wird je nach Vorschrift aus Kapitel 3.2.1.2 und Kapitel 3.2.2 hergestellt.

3.2.4.1 Blockcopolymerisation mit Ph_2BiBr

In einem Reaktionsgläschen werden Polylactid (0.3 g), Diglycolid (0.3 g, 2.6 mmol) und Ph_2BiBr (1.5 mg, 0.5 Gew% bezogen auf Diglycolid) eingewogen und gut gemischt. Das Gläschen wird mit Schraubdeckel mit Septum verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird unter Hochvakuum getrocknet und mit Stickstoff befüllt. Dann wird das Gläschen in einen auf 130°C vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit Eis gekühlt. Das Rohprodukt wird mittels Soxhlet-Apparatur mit Ethylacetat für 3 Stunden gereinigt. Das erhaltene Polymer wird unter Vakuum getrocknet.

3.2.4.2 Blockcopolymerisation mit DBU

Die Polymerisation wird von DBU katalysiert. Als Quenchemittel dient Benzoessäure. Vor der Reaktion werden Stammlösungen von DBU und Benzoessäure in THF hergestellt. Die Konzentrationen sind $39 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ für DBU und $38 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ für Benzoessäure (1.2 Äquivalente bezogen auf DBU). Die Zugabe von 0.1 mL Stammlösung entspricht 1 mol% DBU bezogen auf 0.3 g Diglycolid.

In einem 25 mL Kolben werden Polylactid (0.3 g), Diglycolid (0.3 g, 2.6 mmol) in 5 mL THF gelöst. Die Lösung wird mit Stickstoff für 3 min gespült und ca. 10 min gerührt, bis Diglycolid vollständig gelöst ist. Dann wird unter Rühren 0.1 mL DBU-Stammlösung zugegeben. Nach der gewünschten Reaktionszeit wird 0.1 mL Benzoessäure-Stammlösung zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Der Niederschlag wird abfiltriert und mittels Soxhlet-Apparatur mit Ethylacetat für 3 Stunden gereinigt. Das Produkt wird mit Methanol gewaschen und mittels Hochvakuum getrocknet.

3.4 Analysemethoden

3.4.1 Gravimetrische Umsatzbestimmung

Der Umsatz wurde aus dem Quotienten vom Gewicht des erhaltenen Polymers und des eingesetzten Monomers bestimmt.

$$U = \frac{m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Monomer}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

3.4.2 Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalyse wurde mit dem Gerät VARIO EL 2 der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH durchgeführt. Ca. 2-3 mg der Probe wurden in ein Zinnschiffchen eingewogen und bei 1150°C mit Helium als Trägergas verbrannt. Dabei entstehendes CO₂, H₂O und N₂ wurden in dem C/H/N-Modus mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors analysiert, um jeweils den C-, H- und N-Gehalt der Probe zu bestimmen. Die Bestimmung von Sauerstoff wurde zusätzlich in separaten Messungen durchgeführt.

3.4.3 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Das PSS GPC System besteht aus einer Agilent 1200 Pumpe und einem Agilent RI Detektoren. Für die Trennung werden eine PSS PFG Vorsäule und

drei PSS PFG Säulen (100 Å, 300 Å und 1000 Å) nacheinander verbunden. Für die Kalibrierung wurden Polymethylmethacrylat (PMMA, PSS) unterschiedlicher Molmassen verwendet. Fünf Lösungen von PMMA-Standards wurden zur Erstellung der Kalibrierkurve hergestellt. Vier Lösungen davon bestanden aus jeweils drei PMMA-Standards (102/4250/110000 g·mol⁻¹, 505/9680/217000 g·mol⁻¹, 1102/23300/520000 g·mol⁻¹ und 2000/49000/981000 g·mol⁻¹). PMMA-Standard von 3730000 g·mol⁻¹ wurde extra vermessen.

Die Messung wurde bei 35°C durchgeführt. Für die Messung wurde die Probe in HFIP (Toluol als internen Standard, 10 Tropfen auf 100 mL) mit einer Konzentration von 2 mg·mL⁻¹ gelöst. 100 µL der Lösung wurden mit Hilfe eines Basic Marathon Autosamplers eingespritzt. Als mobile Phase diente HFIP mit 0.5 Gew% CF₃COOK, dessen Flussgeschwindigkeit 1 mL·min⁻¹ beträgt. Die Auswertungen wurden mit dem Programm PSS-WinGPC durchgeführt.

3.4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Probe wurde mit DSC 820 von METTLER TOLEDO unter Stickstoffatmosphäre bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 °C·min⁻¹ gemessen. Für Polycaprolacton und Poly-(ε-Caprolacton-co-Diglycolid) war der Messtemperaturbereich von -80 bis 300°C und für PGA, PLA, PLGA und Blockcopolymeren von -10 bis 300°C. Die Geschwindigkeit des Stickstoffflusses beträgt 50 mL·min⁻¹. Jeder Messvorgang besteht aus einem Zyklus von Aufheizen, Abkühlen und zweitem Aufheizen.

3.4.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Probe wird im TGA 850 von METTLER TOLEDO unter Stickstoffatmosphäre von 25 bis 800 °C bei einer Aufheizrate von 10 K·min⁻¹ erhitzt. Die Geschwindigkeit des Stickstoffflusses beträgt 50 mL·min⁻¹.

3.4.6 Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FTIR-Spektren werden mit zwei Spektrometern aufgenommen.

Ein Teil der Proben wird mit dem FT-IR-Spektrometer FTS 7000 (BIO-RAD) mit einer PAS-Zelle Modell 300 (MTEC) vermessen. Die Messungen erfolgten unter Helium als Schutzgas in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Als Hintergrundspektrum wurde reines Graphit verwendet.

Die anderen Proben werden mit einem FT-IR-Spektrometer Alpha-T IR der Firma BRUKER vermessen. Dies erfolgte über einer Platinum-ATR Einheit im Wellenlängenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Die Spektren werden über die Software OPUS 7.0 der Firma BRUKER ausgewertet.

3.4.7 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Ca. 25 mg Polymerprobe werden in 0.5 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Je nach der Löslichkeit werden Deuteriochloroform (CDCl_3 , Aldrich, 99.96 atom% D), TFA mit Deuteriochloroform, deuteriertes TFA oder HFIP mit deuteriertem TFA verwendet. Die NMR-Untersuchungen erfolgen mittels eines FT-NMR Spektrometers „BRUKER AVANCE“ (Bruker). Die ^1H -NMR Spektren werden bei 400 MHz aufgenommen. Die Daten werden mit dem Programm TopSpin verarbeitet.

3.4.8 Rheometer

Mit dem Rheometer wird das rheologische Verhalten der Polymere untersucht. Die Polymerprobe wird zuerst mittels einer manuell betriebenen hydraulischen Presse (Meili Hebezeuge, Gerätenr. 206734, Baujahr 2004) zu Rundtabletten mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von ca. 1 mm gepresst. Die Tabletten werden dann mit einem AR 2000 Rheometer bei verschiedenen Temperaturen nach einer Platte-Platte-Messanordnung vermessen.

3.4.9 Abbaubarkeitsuntersuchung

60 mg Polymer werden in einer Ampulle mit 5 mL Standardpufferlösung (1.179 g KH_2PO_4 und 4.30 g Na_2HPO_4 gelöst in 1 L destilliertem Wasser^[64]) versetzt und in den auf 37°C geheizten Heizblock gestellt. Nach der gewünschten Zeit werden die Ampullen herausgenommen. Das Polymer wird durch Filter abgetrennt, getrocknet, abgewogen und mittels GPC, DSC, TGA und EA charakterisiert. pH-Wert der wässrigen Phasen wird mittels pH-Indikator-stäbchen (Messbereich von 0.0 – 6.0 bzw. 4.5 – 10.0 mit einer Genauigkeit von 0.5, Sigma-Aldrich) bestimmt.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton mittels Ph_2BiBr

In der Literatur wurde berichtet, dass mit Ph_2BiBr Polymerisationstemperaturen über 120°C nicht sinnvoll sind^[45]. Eigene Vorarbeiten zeigten jedoch, dass die Polymerisation von Diglycolid bei Temperaturen (T) von 130°C und 140°C gut möglich ist.^[24] Deshalb wurde die Ph_2BiBr -katalysierte ROP von ϵ -Caprolacton auch bei 130°C bzw. 140°C untersucht.

Die ROP von ϵ -Caprolacton wurde mit α_{Kat} von 1.0% jeweils für Reaktionszeit (t) von 2 – 7 Stunden nach Kapitel 3.2.1.1 durchgeführt. In Tab. 2 werden die Ergebnisse vom Umsatz (U), Zahlenmittel der Molmasse (M_n) und der Dispersität (D) zusammengefasst.

Tab. 2: Ergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton bei 130°C und 140°C mit Ph_2BiBr

$T / ^\circ\text{C}$	t / h	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
130	2	9	23.7	2.1
	3	30	101	1.5
	4	45	142	1.8
	5	80	233	2.1
	6	93	250	2.1
	7	94	205	1.8
140	2	57	144	1.7
	3	86	244	2.0
	4	93	284	2.1
	5	92	308	2.1
	6	91	308	2.1
	7	91	281	2.2

4.1.1 Umsätze der Polymerisation

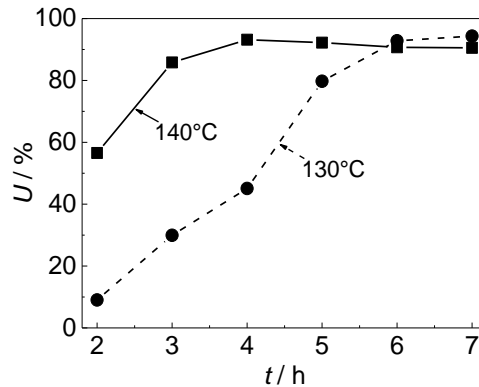


Abb. 31: Änderung des Umsatzes mit der Reaktionszeit bei 130°C und 140°C .

In der Abb. 31 wird gezeigt, dass die Polymerisation bei 140°C schneller als bei 130°C läuft. Nach 2 Stunden erreicht der Umsatz bei 130°C nur 9%, während bei 140°C schon fast 60% umgesetzt wurden. Der Umsatz kann bis zu 94% erreichen. Dafür wurden bei 140°C 4 Stunden benötigt und bei 130°C 6 Stunden. Nach Erreichen des höchsten Umsatzes gab es kaum Änderung mehr, da die Reaktion vollständig ist.

4.1.2 Molmasse der Poly- ϵ -Caprolacton

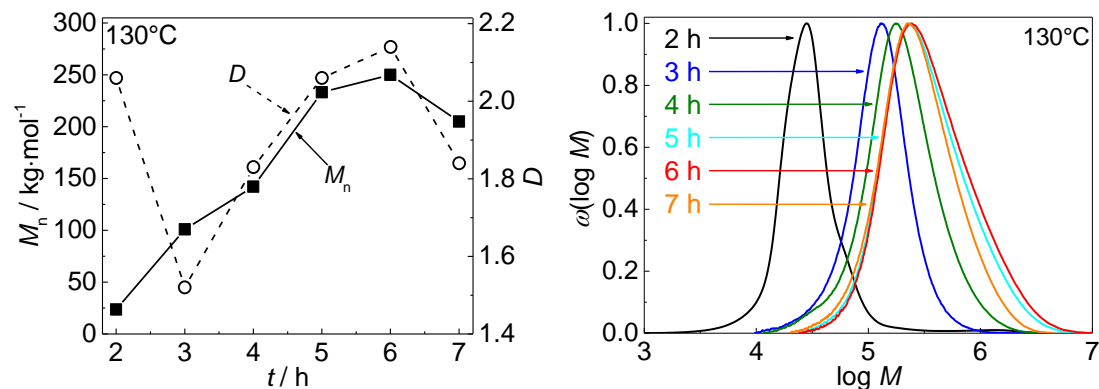


Abb. 32: Änderung der M_n mit der Reaktionszeit bei 130°C (links) und deren MWDs (rechts)

In der Abb. 32 (links) ist zu sehen, dass M_n mit der Reaktionszeit zuerst an und nach 6 Stunden wieder abnimmt. M_n erreicht maximal $250 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das PCL aus einer zweistündigen Reaktion besitzt eine hohe Dispersität über 2. Dies wird

im Diagramm der Molmassenverteilungen (Abb. 32 rechts) widerspiegelt. Für 2 Stunden gibt es einen kleinen Nebenpeak bei $\log M$ von 6, welcher D erhöht. Dies wird auf eine ungleichmäßige Reaktion bei kurzer Zeit zurückgeführt. Mit Verlängerung der Reaktionszeit auf 3 Stunden verschwindet der Nebenpeak und D sinkt wieder ab. Bis zu 6 Stunden steigt sowohl M_n als auch D mit der Reaktionszeit an. Die entsprechenden Verteilungskurven schieben sich in den Bereich höherer Molmasse und verbreitern sich gleichzeitig. Bei 7 Stunden nehmen M_n und D wieder ab. Wahrscheinlich fangen nach der vollständigen Reaktion die Umesterung und der thermische Abbau des PCL an.

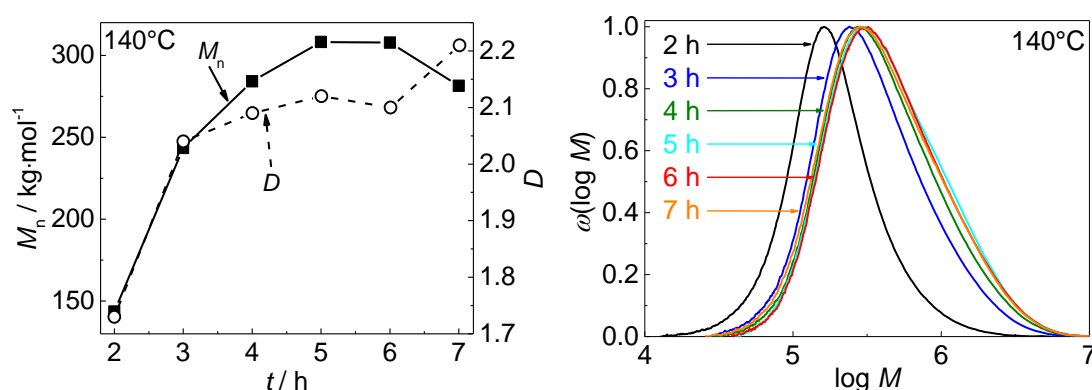


Abb. 33: Änderung der M_n mit der Reaktionszeit bei 140°C (links) und deren MWDs (rechts)

Bei 140°C erreicht M_n bei 2 Stunden schon über $140\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist etwa 6 mal so hoch wie als bei 130°C . Es gibt auch keinen Nebenpeak bei der Verteilung wie bei 130°C , sodass D auch niedriger ist. Die maximale M_n erreicht bei 5 Stunden einen Wert von über $300\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. M_n und D steigen von 2 bis 3 Stunden am stärksten an. Danach wird die Steigung flacher. Bei 7 Stunden sinkt M_n ebenfalls ab. Das könnte auch auf thermischen Abbau zurückzuführen sein. Die Verteilungskurven von 4 bis 7 Stunden liegen fast übereinander. Man kann sich vorstellen, dass bei 140°C die Polymerisation nach 4 Stunden schon fast vollständig ist. Da die Reaktionen mit unterschiedlicher Zeit getrennt durchgeführt werden, können sich auch dadurch Schwankungen ergeben.

4.1.3 Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit der Polymerisation zu prüfen, werden mehrere Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten wiederholt. Die Ergebnisse werden in Tab. 3 und Abb. 34 zusammengefasst.

Tab. 3: Ergebnisse der Wiederholungen der ROP von ϵ -Caprolacton bei 130°C und 140°C mit Ph_2BiBr

$T / ^\circ\text{C}$	t / h	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
130	2	9	23.7	2.1
	2	7	18.2	2.1
	5	76	250	2.0
	5	80	233	2.1
	7	93	195	2.0
	7	94	205	1.8
140	2	57	144	1.7
	2	33	39.4	2.1
	5	93	291	2.2
	5	92	308	2.1
	7	89	191	2.0
	7	91	281	2.2

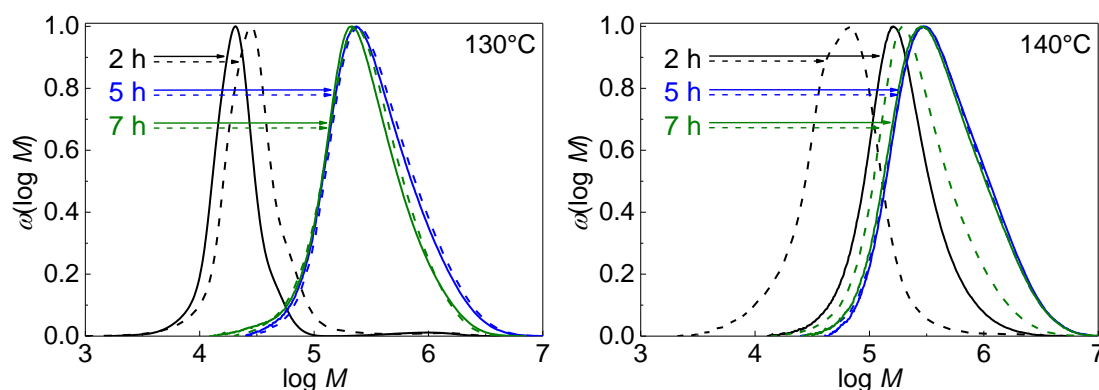


Abb. 34: MWDs der wiederholten Reaktionen bei 130°C (links) und 140°C (rechts)

Es ist zu sehen, dass sich die größeren Schwankungen bei 130°C für 2 Stunden und bei 140°C für 2 Stunden bzw. 7 Stunden ergeben. Die Schwankungen bei 2 Stunden sind vermutlich auf eine nicht vollständig kontrollierte Reaktion für kürzere Zeit zurückzuführen. Bei 140°C ist der Unterschied größer. Bei 130°C erscheint an derselben Stelle der Nebenpeak bei $\log M$ von 6. Bei 5 Stunden werden fast gleiche Ergebnisse bei den Polymerisationen sowohl bei 130°C als

auch bei 140°C erhalten. Bei 7 Stunden zeigt sich bei 140°C ein großer Unterschied. Die Ursache ist vielleicht stärkerer thermischer Abbau bzw. Umesterung bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit.

4.1.4 Fazit

Bei 130°C und 140°C kann Ph_2BiBr die ROP von ϵ -Caprolacton katalysieren. Höhere Temperatur liefert höhere Reaktionsgeschwindigkeit und höhere M_n . Am Anfang sieht die Polymerisation uneinheitlich aus. Mit Laufe der Zeit wird die Polymerisation homogener. Wird das Reaktionsgemisch nach der vollständigen Reaktion weiter erwärmt, finden Umesterung und der thermische Abbau des Polymers statt, welcher bei höherer Temperatur stärker ist.

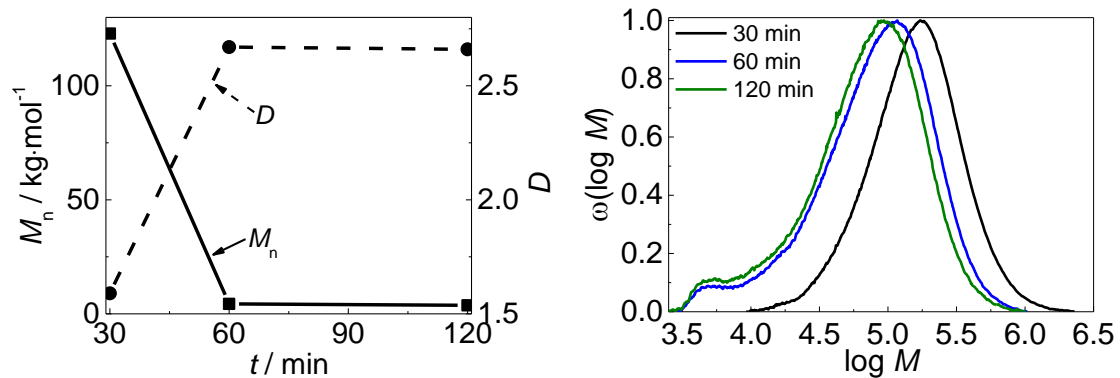
4.2 Ringöffnende Polymerisation von Diglykolid mittels Diphenylbismut-Verbindungen

4.2.1 Polymerisation bei kurzer Reaktionszeit

In vorherigen Arbeiten^[24] wurde die Polymerisation von Diglycolid mit dem Katalysator Ph_2BiBr bei Temperaturen von 100°C bis 150°C für 30 min bis 8 Stunden mit α_{Kat} von jeweils 0.1, 0.5 und 1.0 Gew% untersucht. Dabei wurde eine optimale Bedingung bei 140°C, 30 min und 0.5 Gew% festgestellt. Hiermit wurde M_n von 122.9 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und D von 1.6 erzielt. Jedoch fand bei dieser Bedingung schon der thermische Abbau statt und das erhaltene Polymer ist leicht gelb geworden. Lief die Polymerisation über 30 min, wurde M_n durch starken thermischen Abbau intensiv reduziert. Dabei änderte sich die Farbe des Polymers zu dunkelgelb oder sogar schwarz.

Tab. 4: ROP von Diglycolid bei 140°C über 30 min

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	30	97	123	1.6
	60	97	4.36	2.7
	120	97	3.73	2.7


Abb. 35: Umsatz und M_n (links) und MWDs (rechts) für 30 min, 60 min und 120 min Reaktionszeit

In Tab. 4 und Abb. 35 wird gezeigt, dass nach 30 min der Umsatz unverändert bleibt, während M_n stark abnimmt und D sich stark vergrößert. MWDs bei 60 min und 120 min zeigen bei $\log M$ von 3.7 deutliche Abbaupicks, welche für den starken Abfall von M_n verantwortlich sind. Die Hauptpeaks schieben sich gleichzeitig zu niedermolekularem Bereich.

Außerdem ist bei einer Massepolymerisation von Diglycolid mit nahezu 100%-igem Umsatz das Produkt so hart geworden, dass es nur mit einer Bohrmaschine zerkleinert werden konnte, um die für Analysen benötigten kleinen Teilchen zu erhalten (Abb. 36). Bei GPC-Analyse lösten sich viele Proben nur teilweise in HFIP.

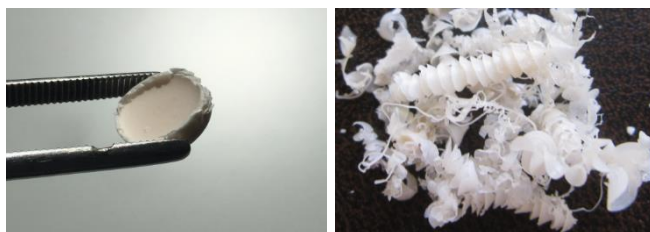


Abb. 36: Polyglycolidprobe vor und nach der Zerkleinerung mittels Bohrmaschine

Um den thermischen Abbau zu verhindern und leicht bearbeitbare Produkte zu haben, ist eine Möglichkeit, die Reaktionszeit zu verkürzen und den Umsatz zu

reduzieren. Die Polymerisation wurde dann bei 140°C für 10 min bis 30 min durchgeführt. Nach der Reaktion wurde zuerst Ethylacetat in das Reaktionsgefäß zugegeben, um damit zu versuchen, das nicht umgesetzte Monomer zu lösen. Danach wurde versucht, das Polymer mit einem Spatel zu zerkleinern und aus dem Gefäß zu holen.

Tab. 5: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 140°C innerhalb von 30 min

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	10	65	175	1.7
	15	95	227	1.8
	20	98	245	1.8
	25	99	219	1.7
	30	99	199	1.8

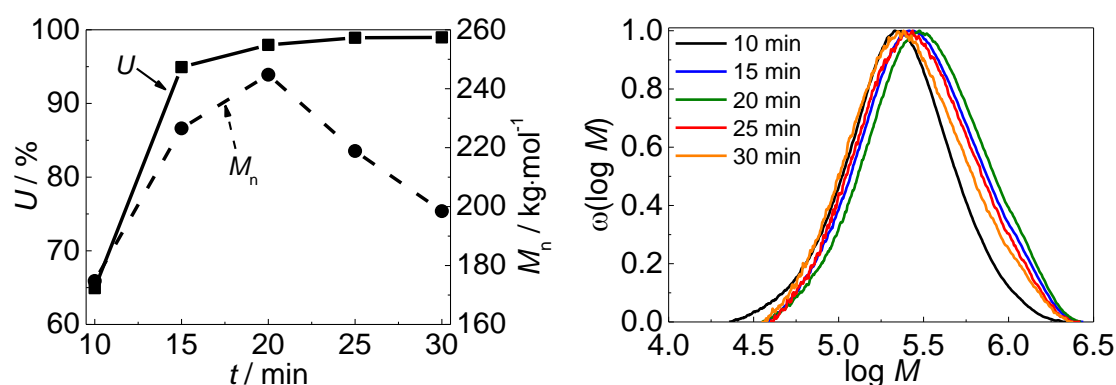


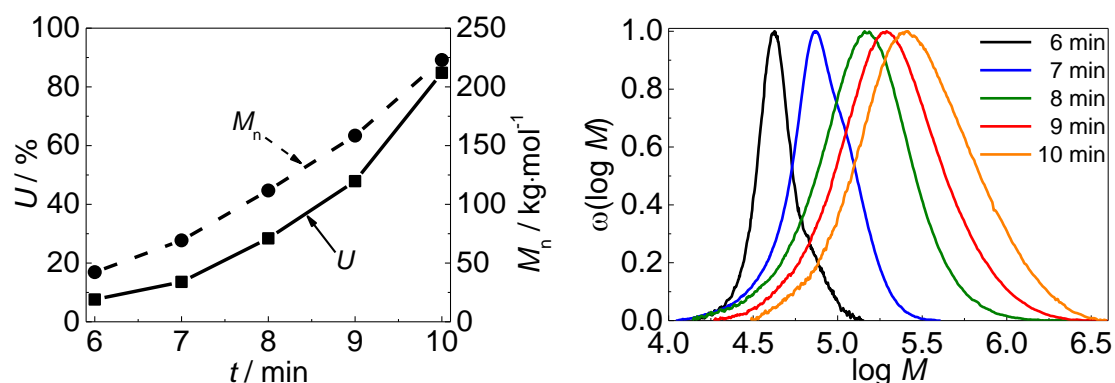
Abb. 37: Reaktionszeitabhängigkeit von Umsatz und M_n (links) und MWDs (rechts) bei 10 bis 30 min

Es ist zu sehen, dass der Umsatz nach einer Reaktion für 10 min bereits 65% und nach 15 min über 95% erreicht. Nach 20 min wird die maximale M_n von 245 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Danach ändert sich der Umsatz kaum, aber M_n sinkt wieder ab, d. h. bei 20 min ist die Reaktion vollständig. Die MWDs liegen sehr nah an einander, trotzdem lässt sich eine Tendenz erkennen. Die Kurve schiebt sich zuerst zu höheren Molmassen und dann wieder zurück.

Bis zu 30 min Reaktionszeit sind alle erhaltenen Polymere weiß. Trotz des leicht thermischen Abbaus wird keine Farbänderung beobachtet. In HFIP sind die Polymere vollständig löslich. Aber das Bearbeiten mit einem Spatel erfolgte nicht. Das Produkt muss immer noch mit einer Bohrmaschine bearbeitet werden, selbst wenn der Umsatz 65% bei einer Reaktionszeit von 10 min betrug. Deshalb wurde die Reaktionszeit bis zu 6 min weiter reduziert.

Tab. 6: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 140°C von 6 bis 10 min

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	6	8	42.3	1.1
	7	14	69.3	1.3
	8	28	112	1.6
	9	48	159	1.7
	10	85	223	1.8

Abb. 38: Reaktionszeitabhängigkeit von Umsatz und M_n (links) und MWDs (rechts) bei 6 bis 10 min

In 10 min steigen der Umsatz, M_n und D ständig an. Bei der MWDs wird eine deutliche Verschiebung bzw. Verbreiterung beobachtet. Dies spiegelt die Zunahme von M_n und D wider. Es ist zu sehen, dass es bei einer Reaktionszeit von 10 min Abweichungen zu dem Experiment in Tab. 5 gibt. Dies könnte auf Fehler bei der experimentellen Durchführung zurückzuführen sein, da die Reaktion sehr schnell ist und die kurze Zeit sich trotz Stoppuhr schwer präzise kontrollieren lässt.

Das Polymer aus einer Reaktion für 10 min lässt sich ebenfalls nicht manuell bearbeiten. Für 9 min kann das Polymer nach der Entfernung des Monomers mittels kräftigem Abkratzen mit Spatel zerkleinert werden. Produkte aus Reaktionen von 6 bis 8 min lassen sich relativ einfach nach Entfernung des Restmonomers bearbeiten.

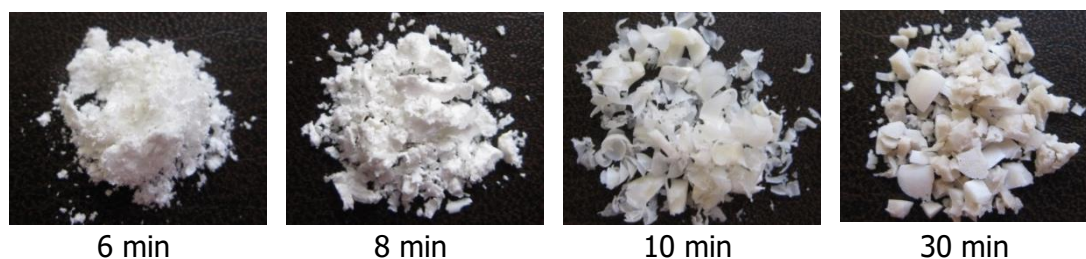


Abb. 39: Polymerproben nach der Bearbeitung

4.2.2 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionstemperatur spielt auch eine wichtige Rolle in der ROP. In der vorherigen Arbeit^[24] wurde gezeigt, dass bei 150°C sehr starker thermischer Abbau statt findet und die Probe schwarz geworden ist. Deshalb wurde die Temperatur nicht erhöht sondern auf 130°C heruntergebracht. Die Reaktionen wurden ebenfalls in kurzer Zeit von 6 bis 10 min mit Ph_2BiBr bei α_{Kat} von 0.5 Gew% durchgeführt.

Tab. 7: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 140°C und 130°C von 6 bis 10 min

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	6	8	42.3	1.1
	7	14	69.3	1.3
	8	28	112	1.6
	9	48	159	1.7
	10	85	223	1.8
130	6	1	28.0	1.1
	7	4	48.5	1.2
	8	5	59.4	1.2
	9	6	64.7	1.2
	10	8	43.3	2.3

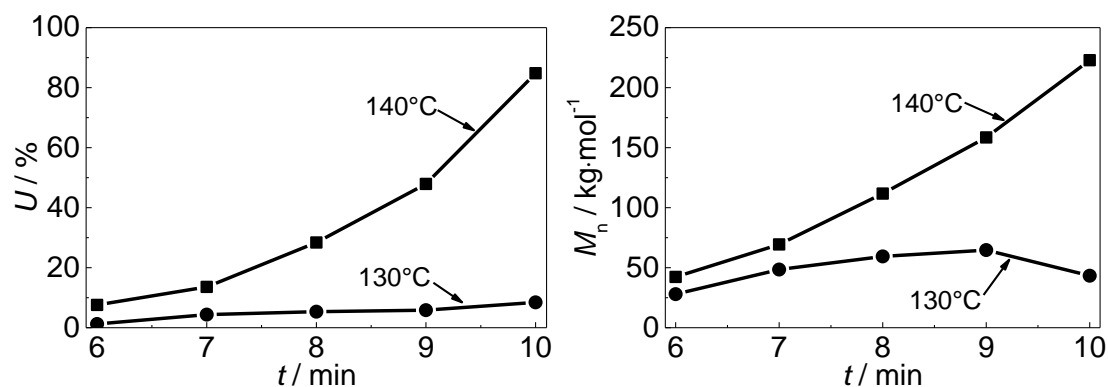


Abb. 40: Einfluss der Temperatur auf den Umsatz (links) und M_n (rechts) bei 6 bis 10 min

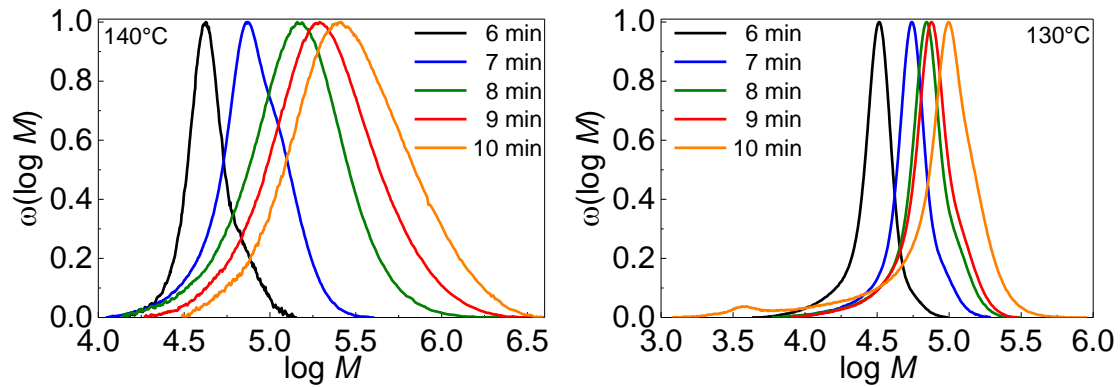


Abb. 41: MWDs der Polymere aus Reaktion bei 140°C (links) und 130°C (rechts)

Ein deutliches Abfallen vom Umsatz und M_n ist bei der Temperatur-reduzierung zu erkennen. Bei 10 min kann der Umsatz bei 140°C bis über 80% und die M_n bis zu 220 kg·mol⁻¹ erreichen, während bei 130°C nur ein Umsatz von 8% und eine M_n von 43 kg·mol⁻¹ erhalten werden. Die MWDs bei 130°C sehen viel schmäler als bei 140°C aus und eine Verbreiterung der Verteilung nach der Zeit wird kaum beobachtet. In der MWD bei 130°C und 10 min zeigt sich auch bei log M von 3.6 ein Nebenpeak. Es kann auf ein ungleichmäßiges Kettenwachstum bei langsamer Reaktion und kurzer Reaktionszeit zurückgeführt werden.

4.2.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Neben der Reaktionszeit wurde auch der Einfluss von α_{Kat} auf der Polymerisation untersucht. Die α_{Kat} wurde im Bereich von 0.5 bis 2.5 Gew% variiert. Die Reaktionen wurden bei 140°C für 5 min durchgeführt.

Tab. 8: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 140°C mit α_{Kat} von 0.5 bis 2.5 Gew%

$T / ^\circ\text{C}$	$\alpha_{\text{Kat}} / \text{Gew}\%$	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	0.5	1	6.48	1.2
	1.0	4	17.2	1.3
	1.5	6	25.5	1.3
	2.0	26	81.8	1.5
	2.5	40	145	1.6

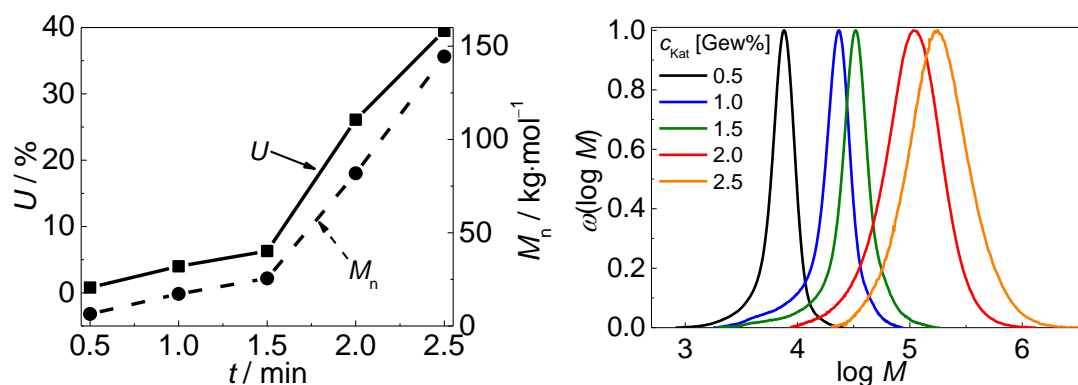


Abb. 42: Einfluss von c_{Kat} auf Umsatz und M_n (links) und MWDs (rechts) von 0.5 bis 2.5 Gew%

In Tab. 8 und Abb. 42 ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der c_{Kat} bei der gleichen Reaktionszeit von 5 min zu einer Zunahme des Umsatzes und von M_n führt. Mit c_{Kat} von 2.0 und 2.5 Gew% ist die Steigung signifikanter. Vermutlich wird mit höherem Katalysatoreinsatz das Wachstum mehrerer Polymerketten aktiviert und der Effekt von Umesterung und thermischem Abbau reduziert. Mit c_{Kat} von 2.5 Gew% liefert die Polymerisation in 5 min 40% Umsatz und M_n von 145 kg·mol⁻¹. D nimmt mit Erhöhung der c_{Kat} von 1.2 bis 1.6 zu. Dies ist im Einklang mit der Verbreiterung der MWDs.

4.2.4 Einfluss der Zugabe von Coinitiatoren

ROP von Diglycolid mit Ph_2BiBr können durch Coinitiatoren beeinflusst werden. Dabei wurden als monofunktioneller Alkohol 1-Dodecanol und als bifunktioneller Alkohol TEG verwendet. Von den Coinitiatoren wurde 1.0 Äquivalente im Bezug auf Ph_2BiBr ($c_{Kat} = c_{ni} = 0.15$ mol%) eingesetzt. Es entspricht ein Verhältnis von OH-Gruppen zu Ph_2BiBr bei 1-Dodecanol 1:1 und bei TEG 2:1. Die Polymerisation wurde bei 130°C für 5 bis 9 min nach Kapitel 3.2.1.2 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tab. 9 zusammengefasst.

Tab. 9: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 130°C von 5 bis 9 min mit verschiedenen Coinitiatoren

Coinitiator	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
TEG	5	33	28.0	1.4
	6	72	50.8	1.7
	7	97	60.1	2.1
	8	97	62.0	2.1
	9	99	69.4	2.3
1-Dodecanol	5	2.7	6.50	1.2
	6	10	20.1	1.1
	7	20	37.0	1.2
	8	25	44.4	1.3
	9	33	60.1	1.4
Ohne Coinitiator	5	0.3	20.0	1.1
	6	1.2	28.0	1.1
	7	4.3	48.5	1.2
	8	5.3	59.4	1.2
	9	5.9	64.7	1.2

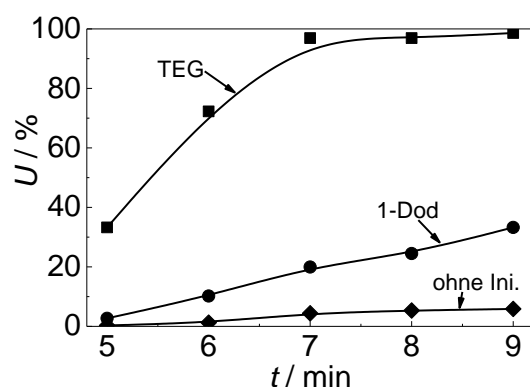


Abb. 43: Änderung des Umsatzes mit der Zeit von 5 bis 9 min bei Zugabe von verschiedenen Coinitiatoren bei 130°C

Bei Zugabe von Coinitiatoren ist eine deutliche Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu erkennen. In Gegenwart von TEG ist die Reaktion nach 7 min schon vollständig, während mit 1-Dodecanol der Umsatz nach 9 min bis 33% und ohne Coinitiator nur 6% erreicht. Anhand des Mechanismus im Kapitel 2.3.1 bildet Ph_2BiBr zuerst mit dem Coinitiator eine Bismut-Sauerstoff-Bindung. Wegen der stärkeren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Brom^[65] wird das Bismutatom positiver geladen, sodass sich die Carbonylgruppe des Diglycolids einfacher mit dem Bismutatom koordiniert und

damit die Polymerisation beschleunigt wird. Da TEG zwei aktive Stellen besitzt, ist die Beschleunigung signifikanter.

In Abb. 44 wird M_n und MWDs der Produkte mit verschiedenen Coinitiatoren und Reaktionszeiten dargestellt.

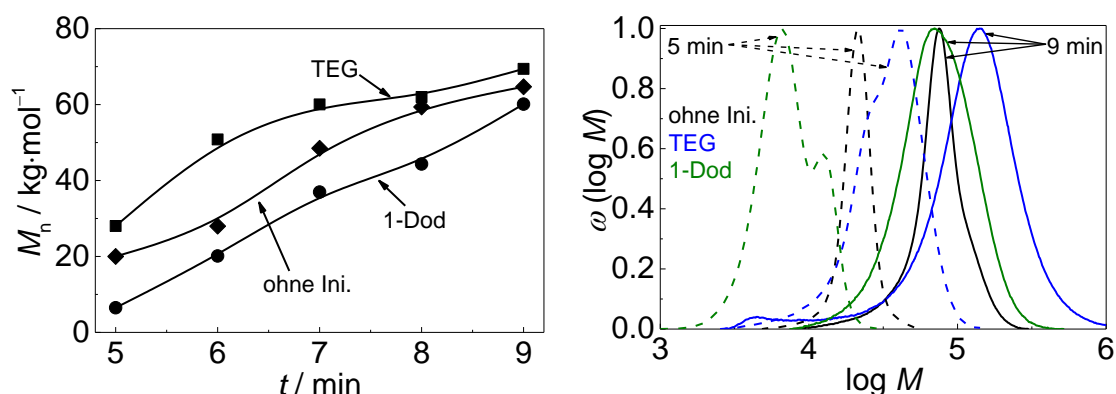


Abb. 44: Änderung von M_n mit der Zeit von 5 bis 9 min bei Zugabe von verschiedenen Coinitiatoren bei 130°C (links) und die MWDs (rechts) bei 5 und 9 min

Es ist zu sehen, dass bei Zugabe von TEG höhere M_n innerhalb von 9 min erreicht werden können. Bei Polymerisation ohne Coinitiator erreichen die M_n trotz niedrigerer Umsätze höhere Werte als mit 1-Dodecanol. Die MWDs von Polymerisationen ohne Coinitiator sind schmäler als mit Coinitiator. Bei 5 min ist die MWD mit 1-Dodecanol bimodal. Vermutlich ist dafür eine ungleichmäßige Reaktion bei kurzer Zeit verantwortlich, da bei weiterer Reaktion bis zu 9 min die MWD monomodal geworden ist. Bei Reaktionen mit TEG ist bei 9 min ein kleiner Nebenpeak bei $\log M$ von 3.6 bis 4.0 zu erkennen. Dies kann auf Umesterung und thermischen Abbau zurückgeführt werden, da die Polymerisation schon bei 7 min vollständig ist.

Da der Umsatz bei der Reaktion ohne Coinitiator und mit 1-Dodecanol maximal bis 33% erreicht, wurde die Polymerisation auf 30 min verlängert. Um zu vergleichen wurde die Polymerisation mit TEG ebenfalls bis 30 min durchgeführt.

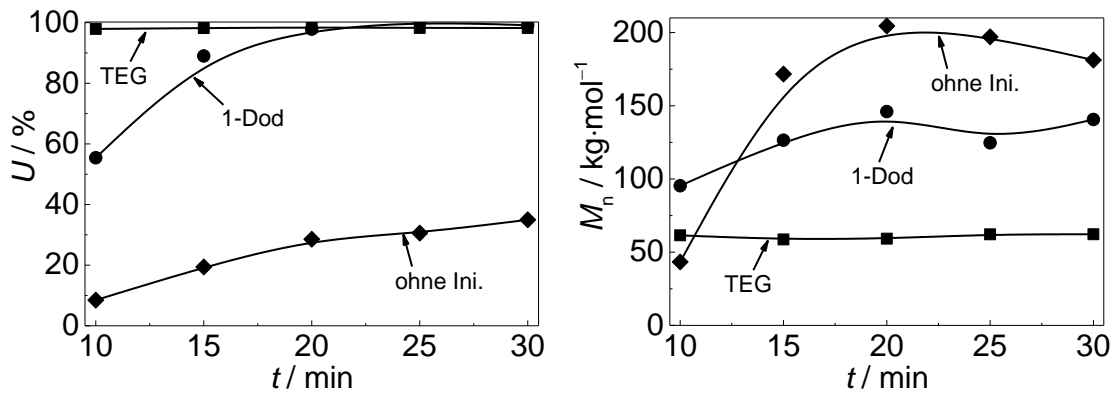


Abb. 45: Änderung des Umsatzes (links) und von M_n (rechts) mit der Zeit von 10 bis 30 min bei Zugabe von verschiedenen Coinitiatoren bei 130°C

Wird die Reaktionszeit bis 30 min verlängert, ist die Polymerisation mit 1-Dodecanol bei 20 min vollständig, während der Umsatz ohne Coinitiator bei 30 min nur 35% erreicht. M_n mit TEG bleibt fast unverändert. Mit 1-Dodecanol erhöht M_n auf $146 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis 20 min und danach sinkt M_n wieder ab. Ohne Coinitiator nimmt M_n ebenfalls bis 20 min zu. Dabei beträgt M_n $205 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, höher als bei Polymerisation mit Coinitiator. Nach 20 min sinkt die M_n trotz Zunahme des Umsatzes wieder ab, da bei längerer Reaktionszeit der Einfluss von Nebenreaktion und thermischem Abbau zunimmt.

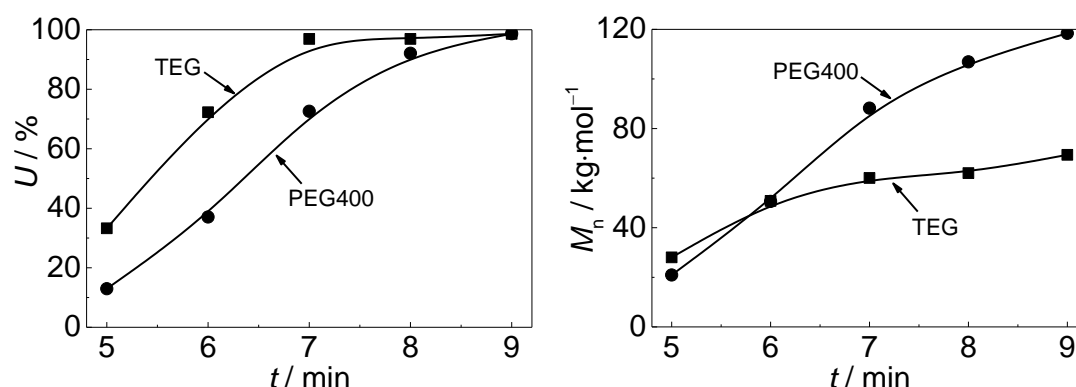
Neben TEG kann Polyethylenglycol (PEG) als bifunktioneller Coinitiator verwendet werden. PEG hat eine ähnliche Struktur wie TEG, aber es handelt sich um ein Polymer mit M_n und D . Es wurde ein PEG mit M_n von $400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ als Coinitiator verwendet und mit TEG verglichen. Dieses PEG wird als PEG400 bezeichnet. Die Molmasse von TEG beträgt $194 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tab. 10: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 130°C von 5 bis 9 min mit TEG und PEG400

Coinitiator	t / min	U / %	M_n / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
TEG	5	33	28.0	1.4
	6	72	50.8	1.7
	7	97	60.1	2.1
	8	97	62.0	2.1
	9	99	69.4	2.3

Tab. 10: Fortsetzung

Coinitiator	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
PEG	5	13	21.0	1.1
	6	37	50.6	1.2
	7	73	88.2	1.3
	8	92	107	1.5
	9	99	118	1.4

Abb. 46: Änderung des Umsatzes (links) und von M_n (rechts) mit der Zeit von 5 bis 9 min bei 130°C mit TEG und PEG400

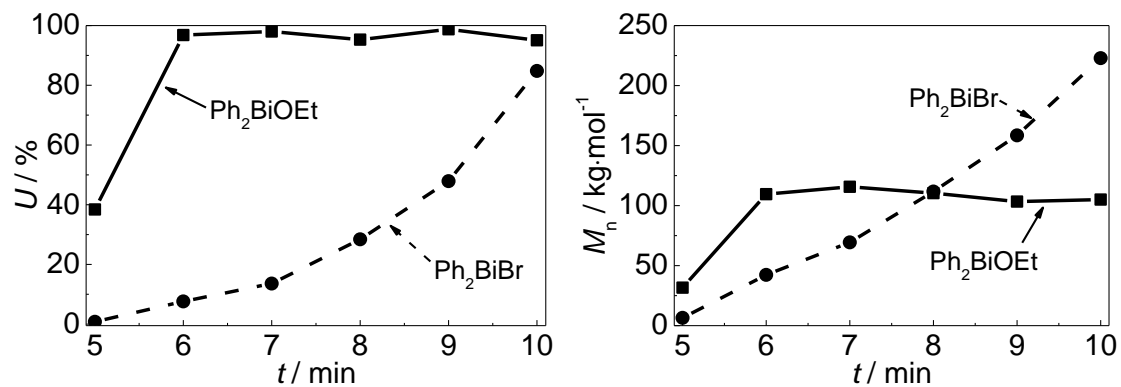
Mit PEG400 läuft die Polymerisation langsamer als mit TEG ab. Da das PEG400 längere Ketten besitzt, tritt daher auch höhere sterische Behinderung auf. Jedoch ist die Polymerisation nach 9 min vollständig. Mit PEG400 können höhere M_n bis $118 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten werden, während mit TEG nur bis $70 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht werden. Die Ursache könnte daran liegen, dass ein stärkerer Coinitiator nicht nur die Polymerisation sondern auch die Nebenreaktion der Umesterung beschleunigt. Deshalb entstehen trotz hohem Umsatz mehrere kurze Ketten, wodurch M_n reduziert wird.

4.2.5 ROP von Diglycolid mit Ph_2BiBr und Ph_2BiOEt

Reagiert Ph_2BiBr mit NaOEt wird Ph_2BiOEt synthetisiert. Anhand der Literatur^[45] ist Ph_2BiOEt reaktiver als Ph_2BiBr in ROP von ϵ -Caprolacton. In diesem Kapitel wird der Einfluss von Ph_2BiBr und Ph_2BiOEt in ROP von Diglycolid verglichen. ROP mit Ph_2BiOEt wurden nach Kapitel 3.2.1.1 bei 140°C mit α_{Kat} von 0.5 Gew% durchgeführt.

Tab. 11: Ergebnisse der ROP von Diglycolid mit Ph_2BiOEt und Ph_2BiBr von 5 bis 10 min

Katalysator	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
Ph_2BiOEt	5	38	31.6	1.7
	6	97	110	1.7
	7	98	116	1.6
	8	95	110	1.6
	9	99	103	1.6
	10	95	105	1.6
Ph_2BiBr	5	1	6.48	1.2
	6	8	42.3	1.1
	7	14	69.3	1.3
	8	28	112	1.6
	9	48	159	1.7
	10	85	223	1.8

Abb. 47: Änderung des Umsatzes (links) und von M_n (rechts) mit der Zeit von 5 bis 10 min mit Ph_2BiOEt oder Ph_2BiBr

Es ist zu sehen, dass mit Ph_2BiOEt die ROP von Diglycolid ziemlich schnell läuft. Nach 5 min erreicht der Umsatz fast 40% und nach 6 min ist die Reaktion schon vollständig, während mit Ph_2BiBr nach 5 min nur 1% Diglycolid umgesetzt wurde. Allerdings ist die Bearbeitung der Produkte mit hohem Umsatz nur mit Bohrmaschine möglich. Anhand des Kapitels 4.2.1 ist die Polymerisation mit Ph_2BiBr bei 20 min mit dem Umsatz von 98% vollständig.

Bei vollständiger Reaktion mit Ph_2BiOEt bei 6 min erreicht M_n $110 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Danach gibt es Schwankungen und ein Absinken von M_n . Da die Reaktionsmischung nur für kurze Zeit im Reaktor gehalten wird, ist die Abnahme von M_n wegen der Nebenreaktionen und des thermischen Abbaus nicht signifikant zu erkennen. Mit Ph_2BiBr können höhere M_n von bis zu

245 kg·mol⁻¹ bei 20 min erreicht werden. Bei 8 min wird PGA mit M_n von 111 kg·mol⁻¹, ebenso wie mit Ph₂BiOEt, erhalten, und es ist noch manuell bearbeitbar.

Da mit Ph₂BiOEt bei α_{Kat} von 0.5 Gew% die Polymerisation recht rasch abläuft, ist die Kontrolle der Reaktion schwierig. Deshalb wird α_{Kat} auf 0.2 Gew% reduziert.

Tab. 12: Ergebnisse der ROP von Diglycolid mit Ph₂BiOEt bei α_{Kat} von 0.2 Gew%

	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
Ph ₂ BiOEt	5	3	6.46	1.2
0.2 Gew%	6	9	11.9	1.2
	7	5	8.85	1.2
	8	14	20.6	1.3
	9	13	19.6	1.3
	10	49	42.8	1.7

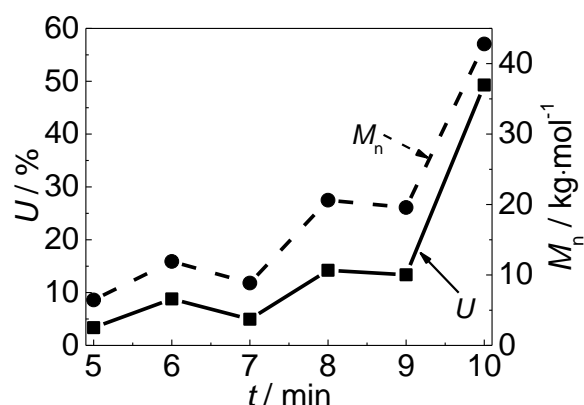


Abb. 48: Änderung des Umsatzes und von M_n mit der Zeit mit 0.2 Gew% Ph₂BiOEt

Es ist ein Trend von zunehmendem Umsatz und M_n mit der Zeit zu erkennen. Nach 10 min erreicht der Umsatz 50% und M_n beträgt 43 kg·mol⁻¹. Jedoch gibt es große Schwankungen. Es könnte sein, dass bei kleinem Katalysatoreinsatz in kurzer Reaktionszeit die Polymerisation ungleichmäßig ablief. Außerdem ist das Diglycolid ein Feststoff. Im Reaktor muss es erst schmelzen. Dies könnte auch zu Uneinheitlichkeit führen.

4.2.6 Thermische Eigenschaften von Polyglycolid

Mittels DSC können Glasübergangs- und Schmelztemperatur bzw. Kristallinität bestimmt werden. Dafür wurden 10 PGA-Proben mit verschiedenen M_n gewählt. Typische DSC-Kurven für ein Polymer werden in Abb. 49 dargestellt.

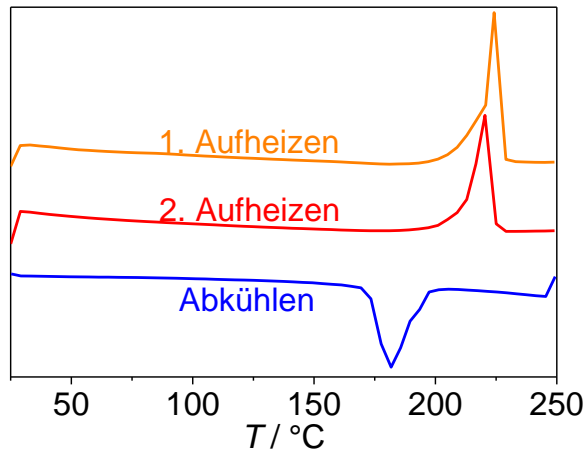


Abb. 49: DSC-Kurve von PGA

Die DSC-Kurven von allen Proben sehen fast identisch aus. In beiden Aufheizvorgängen wird ein Schmelzpeak bei ca. 220°C gezeigt und beim Abkühlen ist ein Erstarrungspeak zu sehen. Anhand der Literatur besitzt PGA eine T_g bei 35 – 40°C.^[23] Jedoch erscheint die T_g bei der DSC-Messungen nicht. Die Ursache ist wahrscheinlich die hohe Kristallinität des PGAs.

Aus dem Peakintegral und dem Probengewicht kann die Schmelzenthalpie ΔH_m aus DSC-Kurven berechnet werden.

$$\Delta H_m [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}] = \frac{\text{Peakintegral [J]}}{m [\text{g}]} \quad (2)$$

Durch den Vergleich mit der Schmelzenthalpie des vollständig kristallinen PGAs $\Delta H_m(100\%)$ kann der Kristallisationsgrad χ der Probe berechnet.

$$\chi [\%] = \frac{\Delta H_m [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}]}{\Delta H_m(100\%) [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}]} \quad (3)$$

Die $\Delta H_m(100\%)$ von PGA beträgt 206.6 J·g⁻¹.^[66]

Die Schmelztemperatur T_m , die Schmelzenthalpie ΔH_m und der Kristallisationsgrad χ werden anhand der M_n in Tab. 13 zusammengefasst. Die T_m entspricht die Peaktemperatur der zweiten Aufheizkurven.

Tab. 13: Ergebnisse der DSC-Messungen von PGA mit Ph_2BiBr in 30 min

$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\chi / \%$
17.2	222	115	56
25.5	222	118	57
81.8	222	129	63
97.8	222	128	62
139	222	115	56
171	223	124	60
199	222	123	60
219	222	121	58
227	222	123	60
245	222	116	56

Es ist klar, dass die T_m und χ von PGA von M_n nicht abhängig sind. Die T_m beträgt 222°C und stimmt gut mit dem Literaturwert ($220 - 225^\circ\text{C}$)^[23] überein. Der χ liegt im Bereich zwischen 55% – 65%.

4.2.7 Thermisches Zersetzungsverhalten

Das thermische Zersetzungsverhalten von PGA wurde mittels TGA untersucht. Dafür wurden die Proben, die mit DSC gemessen wurden, verwendet. Die TGA-Kurven werden in Abb. 50 dargestellt. Um die Abbaustufen klarer aufzuweisen, werden die Kurven abgeleitet (rechte Seite in Abb. 50).

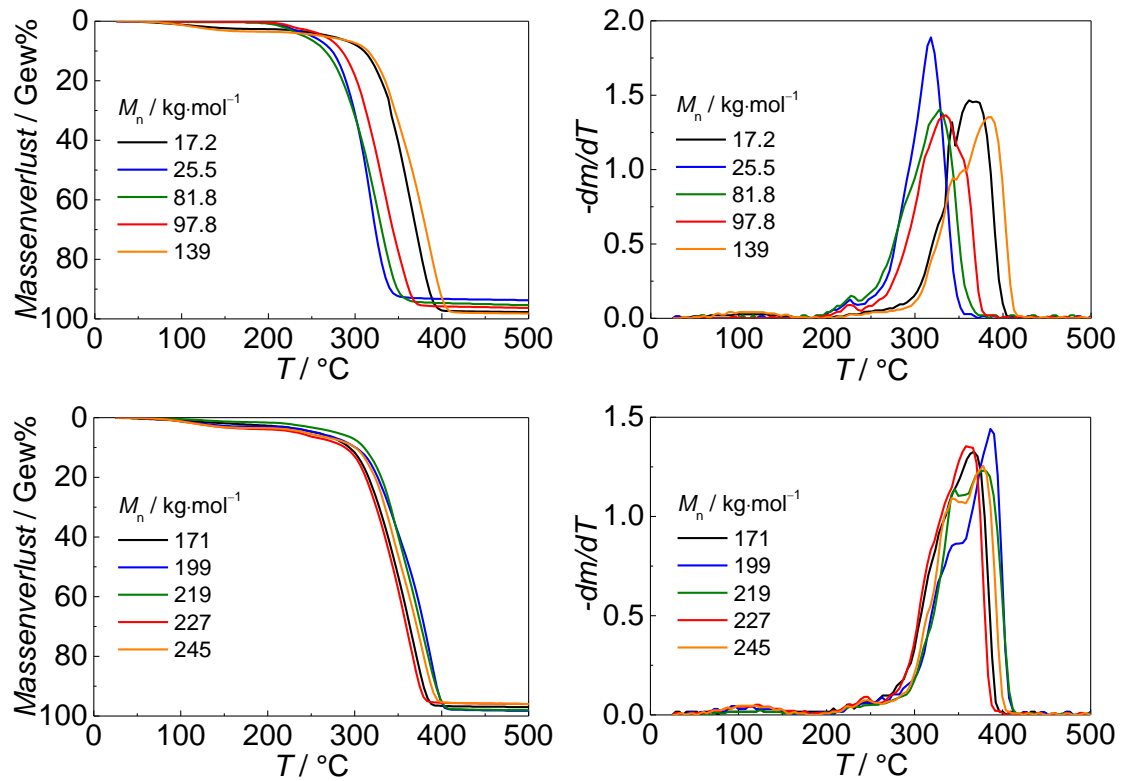


Abb. 50: TGA-Messungen von PGA (links) und die entsprechenden Ableitungen der Kurven (rechts) für Polymere mit den angegebenen M_n Werten

Für die meisten Proben ergibt sich eine Abbaustufe bei 100 – 200°C mit Massenverlust von ca. 3% – 5%. Es handelt sich vielleicht um den Abbau kürzerer Ketten. Die Hauptabbaustufe fängt bei ca. 200°C an. PGAs mit M_n von 25 – 98 kg·mol⁻¹ bauen sich bis 380°C vollständig ab, und PGA mit niedrigeren M_n baut früher völlig ab. Die Ausnahme ist das PGA mit 17 kg·mol⁻¹, das sich bis 400°C vollständig abbaut. Bei PGAs mit höheren M_n ab 139 kg·mol⁻¹ ist keine deutliche Abhängigkeit des thermischen Abbaus von M_n zu erkennen. Sie bauen alle bei ca. 400°C vollständig ab.

Neben TGA-Messungen wurde auch eine Schmelzuntersuchung für PGA mit hohem M_n durchgeführt. Die PGA-Probe wurde in einem 10-mL Kolben unter Schutzgasatmosphäre von Argon mit einem Heißluftfön bis 250°C erhitzt. Nach komplettem Schmelzen des Polymers wurde die Temperatur bei 250°C ($T_m = 222^\circ\text{C}$) für 3 min gehalten. Danach wurde der Kolben auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Wegen des thermischen Abbaus entstand beim Erhitzen eine schwarze Schmelze. Bei kleiner Abkühlung erstarrte die Schmelze wieder. Die Änderung der M_n wurde mittels GPC bestimmt.

Tab. 14: Änderung der M_n bzw. M_p vor und nach dem Erhitzen

	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
Vor Erhitzen	225	343	1.9
Nach Erhitzen	25.1	56.9	3.3

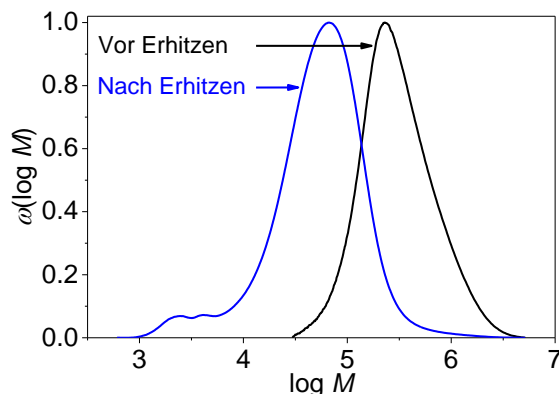


Abb. 51: MWDs der PGA-Probe vor und nach dem Erhitzen

Nach dem Erhitzen ist eine starke Reduzierung von M_n bzw. M_p zu beobachten. M_n verringert sich um den Faktor 10. Gleichzeitig erhöht sich D von 1.9 auf 3.3. Bei der MWD nach dem Erhitzen ergibt sich ein deutlicher Abbaupic bei $\log M$ von 3 bis 4.

4.2.8 Fazit

Bei 130°C und 140°C können Ph_2BiBr und Ph_2BiOEt die ROP von Diglycolid katalysieren. Ph_2BiOEt ist aktiver als Ph_2BiBr . Allerdings läuft die ROP mit Ph_2BiOEt so schnell, dass sich die Reaktion nicht einfach kontrollieren lässt. M_n erreicht mit Ph_2BiOEt bis $116 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, während mit Ph_2BiBr M_n Werte bis zu $245 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht wurden. Bei 140°C ist hoher Umsatz und hohe M_n innerhalb weniger Minuten möglich, daher kann der thermische Abbau des Polymers wegen kurzer Verweilzeit im Reaktor vermindert werden. Bei Massepolymerisation von Diglycolid ist die manuelle Bearbeitung des Produkts bei einem Umsatz über 50% wegen seiner Härte nicht mehr möglich. Durch Zugabe von Coinitiatoren kann die Ph_2BiBr -katalysierte Polymerisation beschleunigt werden. Der Reihenfolge der Beschleunigung ist TEG stärker als PEG400 stärker als 1-Dodecanol. Jedoch können bei Polymerisation ohne Coinitiator höhere M_n erreicht werden. Es ist zu erkennen, dass ein stärkerer

Katalysator oder eine stärkere Katalysator-Coinitiator-Kombination nicht nur die Polymerisation sondern auch die Umesterung beschleunigen kann, womit keine hohe Molmasse trotz hohen Umsatzes erreicht werden kann.

Die Schmelztemperatur und Kristallinität von PGA sind nicht von der Molmasse abhängig. Die Schmelztemperatur von PGA beträgt 222 – 223°C und die Kristallinität liegt zwischen 55% – 65%. Die Glasübergangstemperatur von PGA ist wegen der hohen Kristallinität nicht erkennbar. Das thermische Abbauverhalten ist bei M_n bis zu 98 kg·mol⁻¹ von der Molmasse abhängig. Bei M_n oberhalb von 139 kg·mol⁻¹ ist die Abhängigkeit nicht eindeutig. Beim Erhitzen wird das PGA wegen des thermischen Abbaus schwarz verfärbt. M_n wird bei hohen Temperaturen stark reduziert.

4.3 Ringöffnende Polymerisation von Dilactid mittels Diphenylbismut-Verbindungen

4.3.1 ROP von Dilactid mit Ph₂BiBr

Neben ϵ -Caprolacton und Diglycolid ist Dilactid auch eins der wichtigsten Monomere für ROP. Die Katalyse der ROP von Dilactid mittels Ph₂BiBr wurde in diesem Kapitel diskutiert.

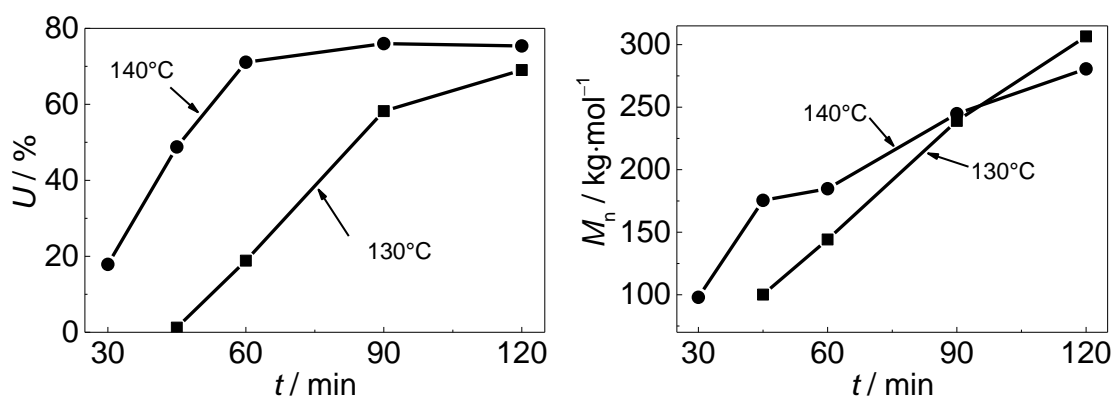
Bei dem verwendeten Dilactid handelt sich um DL-Lactid. Die Polymerisationen wurden nach Kapitel 3.2.1.1 bei 130°C und 140°C mit α_{Kat} von 0.5 Gew% für 15 bis 120 min durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tab. 15 und Abb. 52 zusammengefasst.

Tab. 15: Ergebnisse der ROP von Dilactid mit Ph₂BiBr bei 130°C und 140°C

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
130	45	1.2	100	1.1
	60	19	144	1.3
	90	58	239	2.1
	120	69	307	2.4

Tab. 15: Fortsetzung

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	30	18	98.0	1.1
	45	49	176	1.6
	60	71	185	2.0
	90	76	245	2.3
	120	75	281	2.4

Abb. 52: Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit von Umsatz und M_n der ROP von Dilactid mit Ph_2BiBr

Nach 15 min wird bei sowohl 130°C als auch bei 140°C kein Polymer isoliert. Bei 140°C wird nach 30 min Polylactid mit einem Umsatz von 18% isoliert, während bei 130°C erst nach 45 min ein Umsatz von nur 1% erreicht wird. Es ist eindeutig, dass die Polymerisation bei 130°C viel langsamer als bei 140°C läuft. Der maximale Umsatz ist bei 140°C zwischen 75% – 80%. Im Vergleich zu Diglycolid ist die ROP von Dilactid mit Ph_2BiBr deutlich langsamer. Für Diglycolid kann hoher Umsatz innerhalb weniger Minuten erreicht werden. Dies könnte sich durch die sterische Behinderung des Monomermoleküls erklären lassen. Am α -Kohlenstoff findet sich anstatt Wasserstoff bei Diglycolid eine Methylgruppe bei Dilactid, welche einen größeren Raum beansprucht.

M_n nimmt mit der Zeit zu. Bei etwa gleichem Umsatz erreicht man höhere M_n bei 130°C als bei 140°C. Dies könnte auf stärkerer Umesterung bzw. thermischem Abbau bei höherer Temperatur beruhen, wobei mehr kürzere Ketten entstehen. M_n kann bis über 300 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreichen. Für Diglycolid werden ähnliche M_n -Werte bis zu 245 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Da die Molmasse des Dilactids (144.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) größer als die des Diglycolids (116.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist, liegt der Polymerisationsgrad im gleichen Bereich. D steigt mit zunehmendem M_n an.

Die thermischen Eigenschaften von PLA werden auch mittels DSC und TGA gemessen. Die Ergebnisse werden in Abb. 53 vorgestellt.

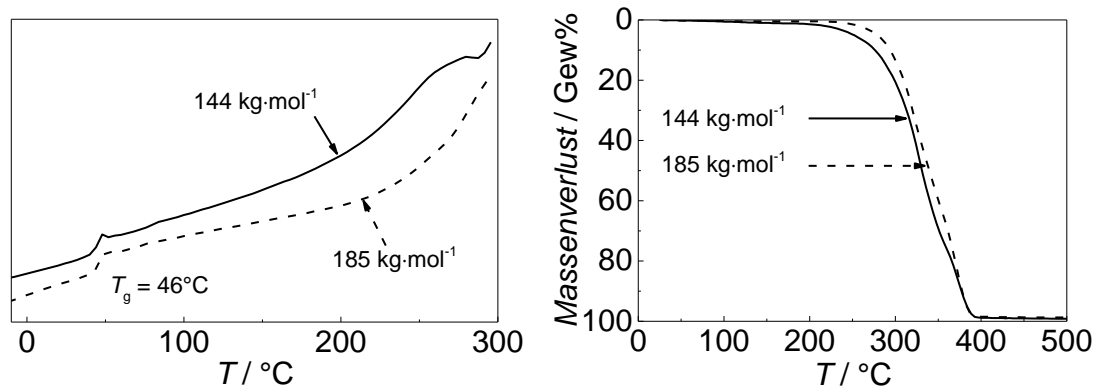


Abb. 53: DSC- und TGA-Messungen von PLA mit Ph_2BiBr

Bei der DSC-Messung tritt nur eine T_g von 46°C auf. Kein Schmelzpeak wird erhalten, da es sich beim Monomer um DL-Dilactid handelt und das Poly-DL-Lactid amorph ist. Die T_g hängt nicht von M_n ab. Der thermische Abbau von PLA fängt bei ca. 150°C an und wird bei ca. 240°C verstärkt. Bis 400°C wird das PLA vollständig abgebaut. Das PLA mit niedrigerer M_n baut sich etwas schneller ab.

4.3.2 Einfluss der Zugabe von Coinitiatoren

Für ROP von Dilactid mit Ph_2BiBr wurde der Einfluss von Coinitiatoren ebenfalls untersucht. Die Polymerisation wurde bei 140°C für 15 bis 120 min nach Kapitel 3.2.1.2 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tab. 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Ergebnisse der ROP von Diglycolid bei 130°C von 15 bis 120 min mit verschiedenen Coinitiatoren

Coinitiator	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
TEG	15	52	105	1.2
	30	90	150	1.4
	45	87	162	1.5
	60	97	149	1.6
	90	96	133	1.7
	120	96	148	1.6

Tab. 16: Fortsetzung

Coinitiator	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
1-Dodecanol	15	46	106	1.2
	30	80	124	1.7
	45	94	164	1.8
	60	100	143	2.1
	90	83	160	1.8
	120	86	159	1.7
Ohne Coinitiator	15	12	90.0	1.2
	30	60	208	1.7
	45	72	210	1.9
	60	86	271	2.2
	90	89	187	2.2
	120	84	295	2.2

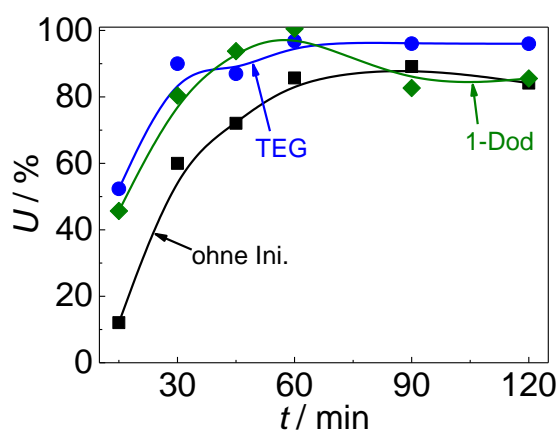


Abb. 54: Änderung des Umsatzes mit der Zeit von 15 bis 120 min in Gegenwart von verschiedenen Coinitiatoren bei 140°C

Es ist zu erkennen, dass mit Coinitiatoren die ROP von Dilactid schneller abläuft. Bei 15 min erreicht der Umsatz ohne Coinitiator nur 12% und mit Coinitiatoren bis ca. 50%. Mit Coinitiatoren ist die Polymerisation bei 60 min mit einem Umsatz über 97% vollständig, während ohne Coinitiator die Polymerisation erst bei 90 min den maximalen Umsatz von 89% erreicht. Es ist kein großer Unterschied zwischen Zugabe von TEG und 1-Dodecanol vor 60 min zu beobachten. Nach 60 min sinkt der Umsatz mit 1-Dodecanol stärker als mit TEG ab. Die Ursache könnte sein, dass die Nebenreaktion der Umesterung durch Zugabe von 1-Dodecanol verstärkt wird.

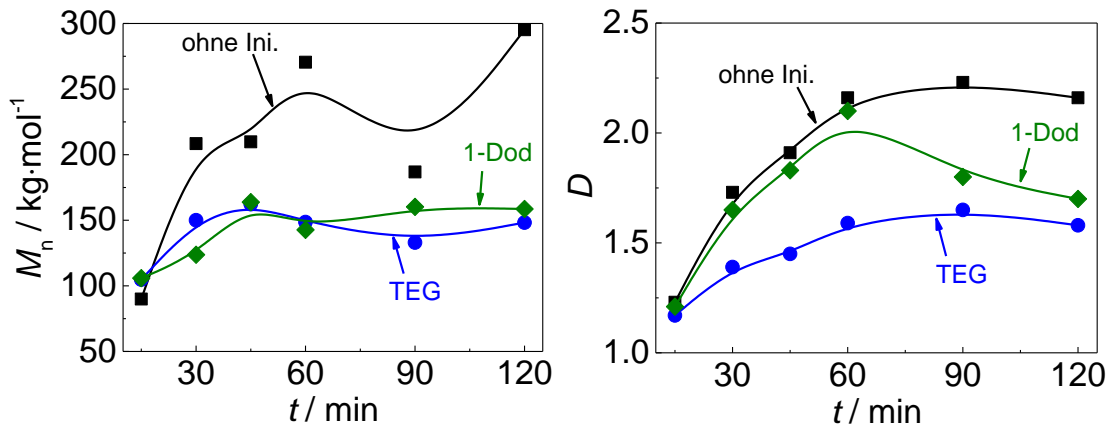


Abb. 55: Änderung von M_n (links) und D (rechts) mit der Zeit bei Zugabe von verschiedenen Coinitiatoren bei 140°C

Wird M_n betrachtet, wird bei Polymerisation ohne Coinitiator ein höheres M_n und D erhalten. M_n kann bis fast $300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreichen. Zwischen TEG und 1-Dodecanol ist ebenso wie beim Umsatz kein großer Unterschied von M_n zu erkennen. Aber D ist mit 1-Dodecanol höher als mit TEG. Der Unterschied nimmt bis 60 min zu. Die höchsten M_n , die bei Zugabe von TEG und 1-Dodecanol erhalten werden, liegen nach 45 min bei ca. $163 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Niedrigere M_n im Vergleich zur Polymerisation ohne Coinitiator kann dadurch erklärt werden, dass ein Coinitiator nicht nur die Polymerisation sondern auch die Nebenreaktion der Umesterung beschleunigt.

Die Änderungen der M_n und D sind in den MWDs deutlich sichtbar. Die MWDs bei 15 min und 60 min werden in Abb. 56 dargestellt.

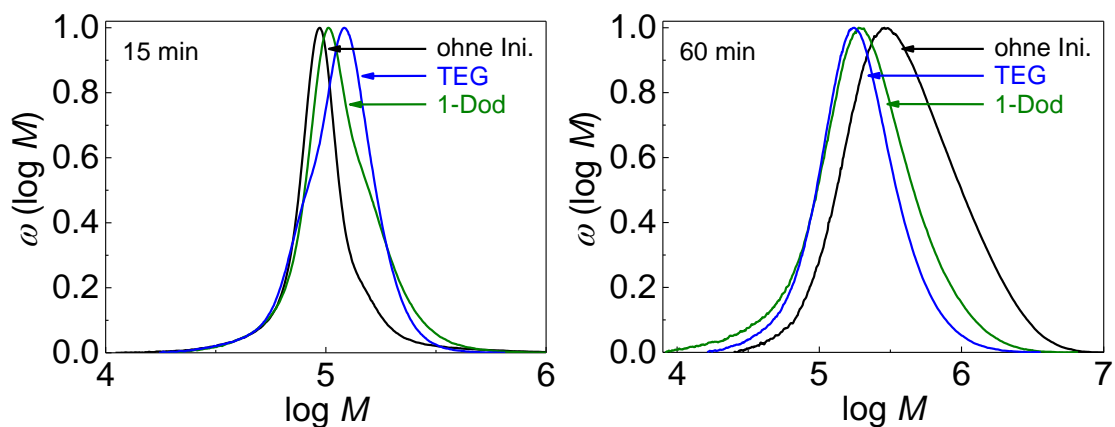


Abb. 56: MWDs nach 15 min (links) und 60 min (rechts) bei Zugabe von verschiedenen Coinitiatoren

In der Abb. 56 ist eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der MWDs zu erkennen. Bei der Polymerisation ohne Coinitiator ist die Verschiebung und Verbreiterung am stärksten. Werden die MWDs der Polymerisation mit TEG und 1-Dodecanol bei 60 min betrachtet, liegen die beiden MWDs an derselben Stelle, aber die MWD für 1-Dodecanol als Coinitiator ist breiter als die mit TEG. Dies spiegeln die in der Abb. 55 gezeigten gleichen M_n mit verschiedenem D wider.

Die thermischen Eigenschaften des PLA werden ebenfalls mittels DSC und TGA untersucht. Die Ergebnisse werden in Tab. 17 und Abb. 57 vorgestellt.

Tab. 17: Ergebnisse der DSC-Messungen von PLA mit Ph_2BiBr mit und ohne Coinitiatoren bei verschiedenen Reaktionszeiten

Coinitiator	t / min	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$
TEG	15	105	46
	45	162	45
	120	148	46
1-Dodecanol	15	106	45
	45	164	47
	120	159	48
Ohne Coinitiator	15	90.0	45
	45	210	51
	120	295	50

Da das PDLLA amorph ist, wird ebenfalls keine T_m ermittelt. In Tab. 17 ist zu sehen, dass T_g im Bereich von 45 bis 50°C liegt und nicht von den Coinitiatoren, der Reaktionszeit oder der Molmasse abhängt.

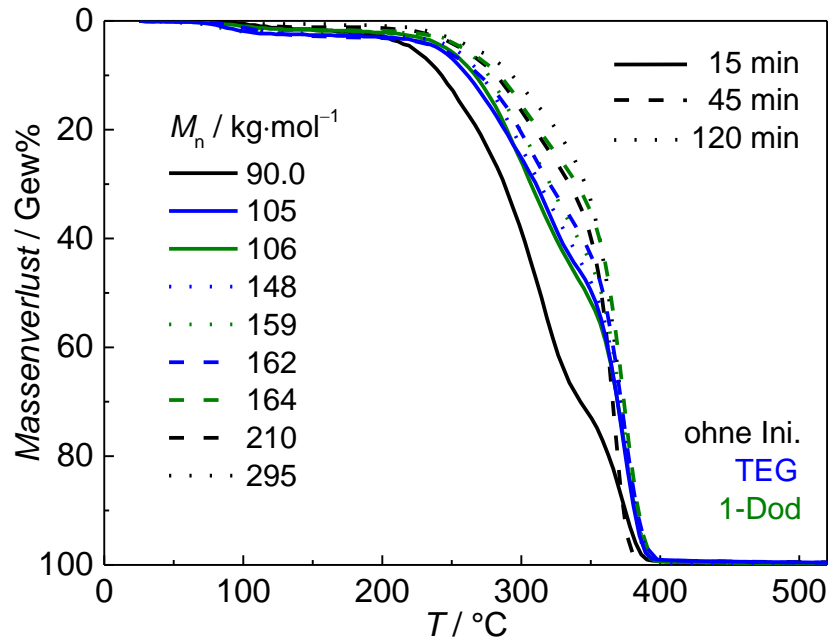


Abb. 57: TGA-Abbaukurven von PLA mit Ph_2BiBr mit und ohne Coinitiatoren bei verschiedenen Reaktionszeiten

Bei der TGA-Messungen verlieren die Polymere bei 80 bis 200°C Massenanteile von 1 – 3%. Es könnte sich um den Abbau von kurzen Ketten handeln. Ab 200°C fängt der Hauptabbau der Polymere an. Der thermische Abbau ist bei 400°C vollständig. Es ist zu erkennen, dass die Abbaugeschwindigkeit von M_n abhängig ist. Die Coinitiatoren und Reaktionszeit haben dagegen wenig Einfluss.

4.3.3 ROP von Dilactid mit Ph_2BiOEt

ROP von Dilactid mit Ph_2BiOEt wurde ebenfalls nach Kapitel 3.2.1.1 bei 130°C und 140°C mit α_{Kat} von 0.5 Gew% für 15 bis 120 min durchgeführt.

Tab. 18: Ergebnisse der ROP von Dilactid mit Ph_2BiOEt bei 130°C und 140°C

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
130	30	58	74.4	1.2
	45	70	91.1	1.4
	60	73	86.0	1.5
	90	65	85.7	1.5
	120	71	102	1.6

Tab. 18: Fortsetzung

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
140	15	73	93.1	1.5
	30	70	100	1.5
	45	57	113	1.6
	60	60	109	1.6
	90	52	103	1.5
	120	56	113	1.5

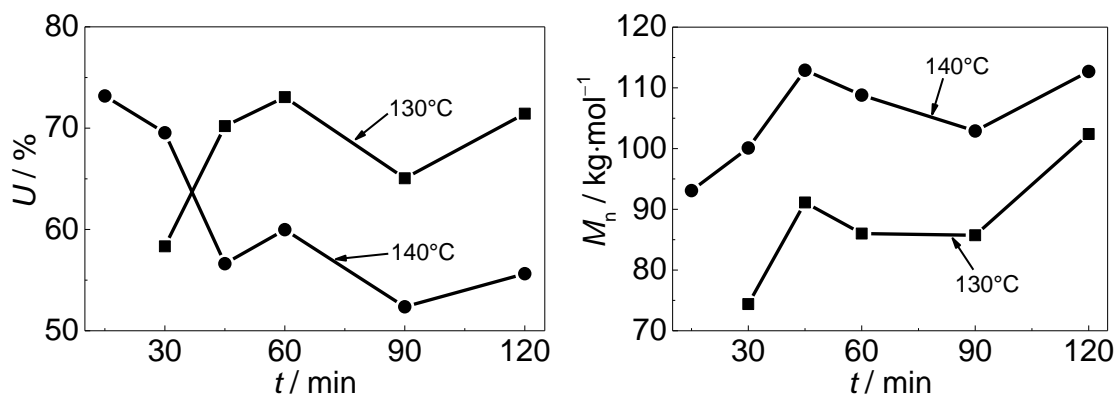
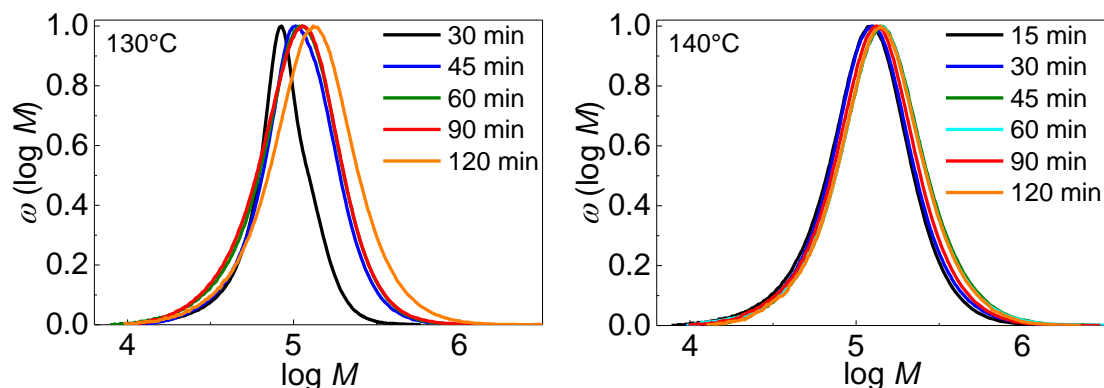
Abb. 58: Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit von Umsatz und M_n der ROP von Dilactid mit Ph_2BiOEt 

Abb. 59: MWDs des Polylactids aus Reaktionen bei 130°C (links) und 140°C (rechts)

Es gibt große Schwankungen bei ROP von Dilactid mit Ph_2BiOEt . Bei 130°C wird Polylactid erst nach 30 min isoliert und der Umsatz steigt bis 60 min auf 73%. Danach schwankt der Umsatz. Bei 140°C erreicht der Umsatz bei 15 min schon 73%, aber danach ergibt sich eine deutliche Abnahme des Umsatzes. Bei 140°C werden höhere M_n erhalten. Die Abhängigkeit der M_n von der Zeit ist nicht eindeutig. Werden die MWDs betrachtet ist bei 130°C eine Zunahme der Molmasse bis 120 min zu erkennen. Bei 140°C liegen die MWDs bei unterschiedlicher Reaktionszeit fast übereinander. Nach 15 min wird kaum

Änderung beobachtet. M_n erreicht bis zu $113 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, während bei ROP von Dilactid mit Ph_2BiBr M_n von bis zu über $300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht werden können. Wie bei ROP von Diglycolid werden mit effektiverem Katalysator kürzere Ketten erhalten.

Das PLA, das mit Ph_2BiBr hergestellt wird, sieht nach der Bearbeitung und Trocknung weiß und faserartig aus (Abb. 60 (1)(2)). Mit Ph_2BiOEt ist das PLA während der Ausfällung in Methanol klebrig und nach der Trocknung graufarbig (Abb. 60 (3)(4)).

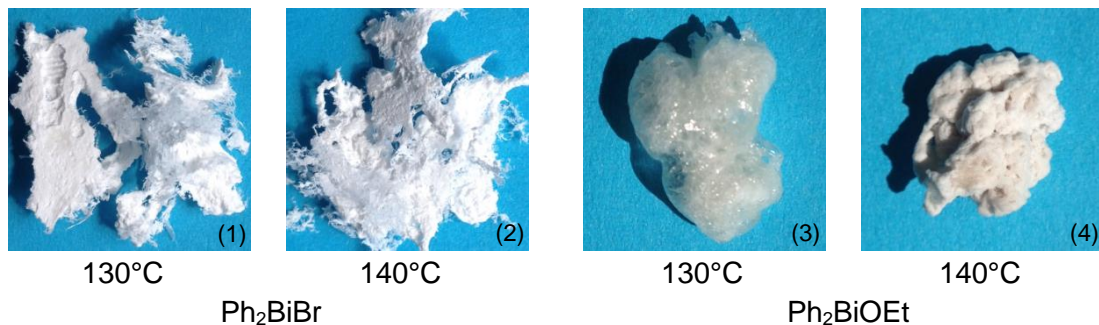


Abb. 60: Polylactid von ROP mit Ph_2BiBr (1)(2) und Ph_2BiOEt (3)(4)

Auch die PLA, die mit Ph_2BiOEt hergestellt wurden, wurden mit DSC und TGA gemessen. Die Ergebnisse werden in Abb. 61 gezeigt.

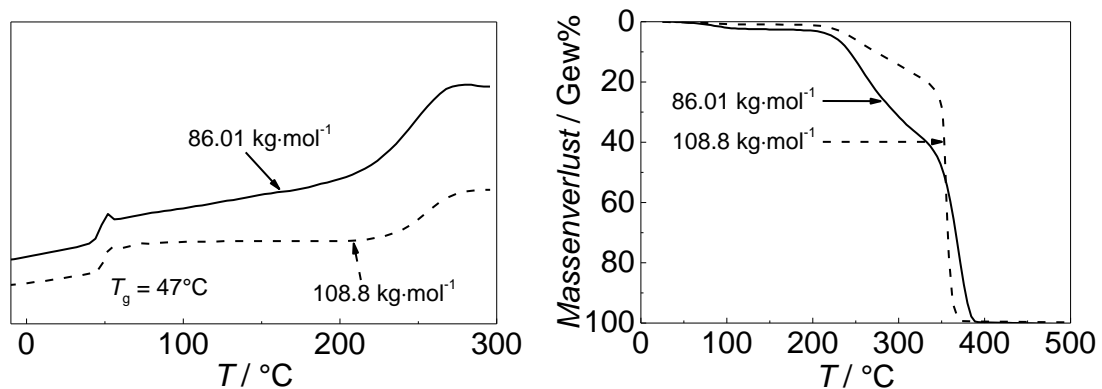


Abb. 61: DSC- und TGA-Messungen von PLA mit Ph_2BiBr

Die T_g wird bei 47°C ermittelt. Sie hängt nicht von M_n ab. Die TGA-Abbaukurven sehen dreistufig aus. Vor 200°C gehen 1 – 3% Masse verloren, die kürzeren Ketten entsprechen können. Zwischen 200°C und 360°C ist die zweite Abbaustufe zu sehen. Mehr Masse des Polymers mit kleinerer M_n wird in diesem Bereich abgebaut. Die letzten Anteile der Polymere bauen sich bis 380°C vollständig ab.

4.3.4 Fazit

Die ROP von Dilactid können ebenfalls von Ph_2BiBr und Ph_2BiOEt bei 130°C und 140°C katalysiert werden. Mit Ph_2BiOEt läuft die Polymerisation schneller ab. Allerdings können keine hohen Umsätze und M_n erreicht werden. Höhere Temperatur liefert höhere Polymerisationsgeschwindigkeit allerdings auch stärkere Umesterung und thermischen Abbau. M_n erreicht mit Ph_2BiOEt Werte von bis zu $113 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, während mit Ph_2BiBr M_n von bis zu $300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht wird. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der ROP von Dilactid liegt zwischen der von Diglycolid und ϵ -Caprolacton.

Wie bei ROP von Diglycolid kann die Ph_2BiBr -katalysierte Polymerisation durch Zugabe von Coinitiatoren beschleunigt werden. Jedoch wird nur ein geringer Unterschied zwischen TEG und 1-Dodecanol beobachtet. Höhere M_n wird bei ROP ohne Coinitiator erhalten. Mit TEG und 1-Dodecanol werden ähnliche M_n bekommen, aber D ist bei 1-Dodecanol größer.

Es wird keine Schmelztemperatur von PDLLA ermittelt, da es sich bei PDLLA um ein amorphes Polymer handelt. Die Glasübergangstemperatur von PDLLA liegt zwischen 45°C bis 50°C und hängt nicht von der Molmasse ab. Der thermische Abbau ist aber von der Molmasse abhängig. PDLLA mit niedrigerem M_n baut schneller ab.

4.4 Statistische Copolymerisation von Diglycolid und ϵ -Caprolacton mittels Diphenylbismutbromid

Die Copolymerisation von ϵ -Caprolacton und Diglycolid wurde nach Kapitel 3.2.3.1 bei 130°C und 140°C für 1 Stunde durchgeführt. Das Molverhältnis von ϵ -Caprolacton und Diglycolid wurden mit 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 variiert. Dies entspricht einem molaren Anteil von ϵ -Caprolacton in der Monomermischung (f_{CL}) von 0.50, 0.67, 0.75, 0.80 und 0.83.

4.4.1 Umsätze der Copolymerisation

Bei den Reaktionen mit Molverhältnissen von ϵ -Caprolacton und Diglycolid von 1:1 und 2:1 waren die Produkte uneinheitlich und bestanden aus zwei Fraktionen. Ein Teil ist in Chloroform löslich und der Andere nicht. Die anderen Monomermischungen lieferten Copolymere, die sich vollständig in Chloroform lösen.

Die Umsätze der Copolymerisationen werden in Tab. 19 und Abb. 62 zusammengefasst.

Tab. 19: Umsätze der Copolymerisation von Diglycolid und ϵ -Caprolacton bei 130°C und 140°C mit Ph_2BiBr

$n_{\text{CL}}:n_{\text{GL}}$ (130°C)	$U/\%$	$U/\%$	$n_{\text{CL}}:n_{\text{GL}}$ (140°C)	$U/\%$	$U/\%$
1:1	67	37 ¹ 30 ²	1:1	74	43 ¹ 31 ²
2:1	57	45 ¹ 12 ²	2:1	68	53 ¹ 15 ²
3:1	39		3:1	57	
4:1	32		4:1	46	
5:1	16		5:1	33	

¹ löslich in Chloroform

² unlöslich in Chloroform

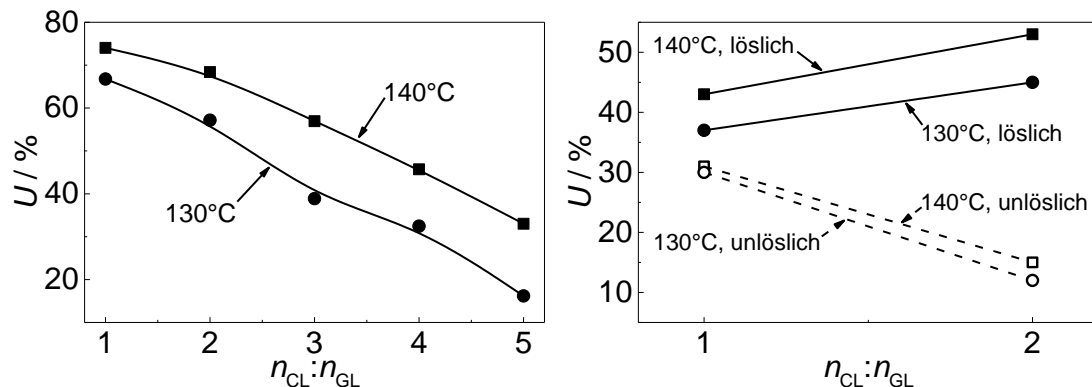


Abb. 62: Änderung des Umsatzes mit der Monomerzusammensetzung bei 130°C und 140°C.

Der Gesamtumsatz sinkt mit steigendem Anteil von ϵ -Caprolacton ab, da die ROP von ϵ -Caprolacton mit Ph_2BiBr viel langsamer als die von Diglycolid verläuft. Werden die aus zwei Fraktionen bestehenden Produkte (Abb. 62 rechts) betrachtet, vermehrt sich der in Chloroform lösliche Anteil, wenn mehr ϵ -Caprolacton in der Reaktion eingesetzt wird. Gleichzeitig verringert sich der

unlösliche Teil. Bei 140°C wurde ein höherer Gesamtumsatz als bei 130°C erhalten.

4.4.2 Zusammensetzung des Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Glycolid)

Da ϵ -Caprolacton und Diglycolid unterschiedliche Gehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, ist die Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymers durch Elementaranalyse möglich. Tab. 20 gibt die C- und O-Gehalte beider Monomere in Gew% an.

Tab. 20: Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt von ϵ -Caprolacton und Diglycolid

	w_C / Gew%	w_O / Gew%
ϵ -Caprolacton	63.13	28.03
Diglycolid	41.39	55.13

Nach den Elementaranalysen wurden die Zusammensetzungen der Copolymere mittels eines Programms von Herrn Dr. Marco Drache bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tab. 21 zusammengefasst. F_{CL} ist der molare Anteil von ϵ -Caprolacton im Copolymer.

Tab. 21: Zusammensetzungen der Copolymere aus Elementaranalysen

$n_{CL}:n_{GL}$ (130°C)	f_{CL}	w_C Gew%	w_O Gew%	F_{CL}	$n_{CL}:n_{GL}$ (140°C)	f_{CL}	w_C Gew%	w_O Gew%	F_{CL}
1:1	0.50	51.12	39.67	0.53	1:1	0.50	52.02	41.95	0.49
2:1	0.67	50.89	41.86	0.46	2:1	0.67	54.74	38.71	0.60
3:1	0.75	48.47	43.53	0.42	3:1	0.75	54.34	39.25	0.60
4:1	0.80	48.34	43.96	0.38	4:1	0.80	54.71	38.86	0.61
5:1	0.83	48.79	42.53	0.40	5:1	0.83	55.12	37.87	0.64
1:1*	0.50	44.96	48.21	0.22	1:1*	0.50	46.61	48.75	0.24
2:1*	0.67	45.83	45.20	0.27	2:1*	0.67	46.68	48.09	0.26

* unlöslich in Chloroform

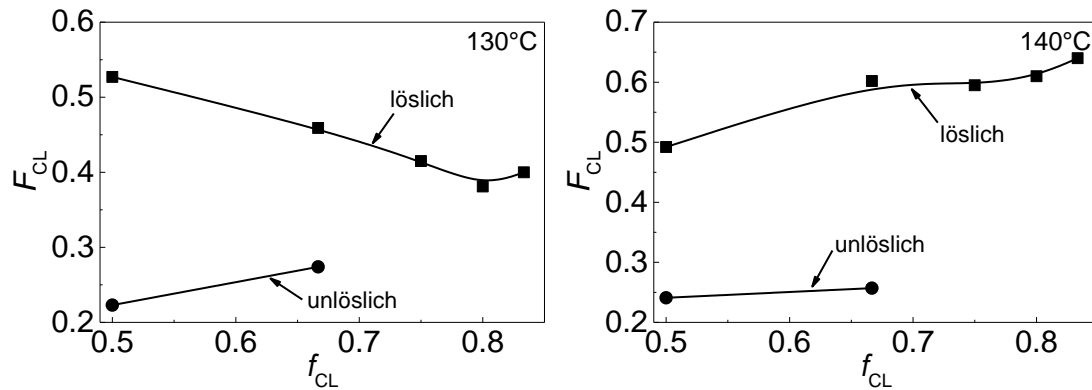


Abb. 63: Molenbruch von ϵ -Caprolacton im Copolymer von in Chloroform löslichen und unlöslichen Teilen bei 130°C (links) und 140°C (rechts).

In Abb. 63 ist zu sehen, dass die in Chloroform unlöslichen Bestandteile deutlich weniger ϵ -Caprolacton ($< 30\%$) enthalten. Dies lässt die Unlöslichkeit erklären, da das Glycolidhomopolymer in fast allen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Bei hohem Anteil von Diglycolid in der Montermischung werden am Anfang viel mehr Diglycolid-Einheiten im Copolymer eingebaut, da die Polymerisation von Diglycolid schneller als die von ϵ -Caprolacton ist. Erst nachdem das Diglycolid teilweise verbraucht wurde, vermehrt sich der Anteil an ϵ -Caprolacton-Einheiten im Copolymer und damit wird das Copolymer löslich.

Werden alle löslichen Polymere betrachtet, nimmt bei 130°C der Anteil von ϵ -Caprolacton im Copolymer erst trotz erhöhtem Anteil von ϵ -Caprolacton in der Montermischung ab und beim f_{CL} von 0.83 wieder zu. Bei 140°C steigt der Anteil von ϵ -Caprolacton mit dem erhöhten Monomeranteil an. Außer beim f_{CL} von 0.50 enthalten die löslichen Copolymere mehr ϵ -Caprolacton bei 140°C als aus Reaktionen bei 130°C. Dies Ergebnis lässt sich erklären, Wenn der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Polymerisationsgeschwindigkeiten von ϵ -Caprolacton und Diglycolid unterschiedlich ist.

4.4.3 Molmasse der Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Glycolid)

Zuerst werden M_n , M_p (maximale Molmasse), D und die MWDs der Copolymeren bei 130°C in Tab. 22, Abb. 64 und Abb. 65 zusammengefasst.

Die Bezeichnung löslich/unlöslich bezieht sich immer auf CHCl_3 . Alle Polymere sind vollständig in GPC Eluenten HFIP löslich.

Tab. 22: M_n , M_p und D der Copolymere bei 130°C

$n_{\text{CL}}:n_{\text{GL}}$ (130°C)	f_{CL}	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
1:1	0.50	119	179	1.8
2:1	0.67	113	158	1.5
3:1	0.75	110	164	1.6
4:1	0.80	53.0	149	3.0
5:1	0.83	24.0	109	4.1
1:1*	0.50	164	231	1.7
2:1*	0.67	59.8	189	3.5

* unlöslich in Chloroform

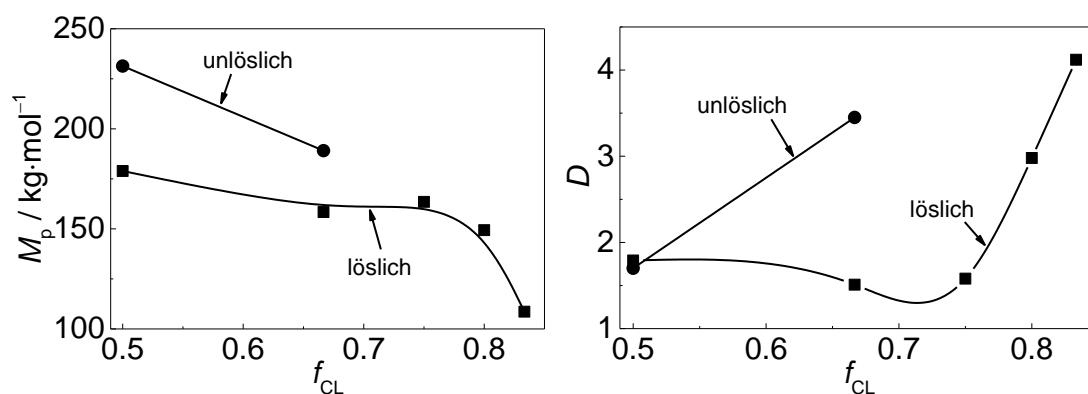


Abb. 64: Änderung der M_p (links) und D (rechts) mit Monomerverhältnis bei 130°C

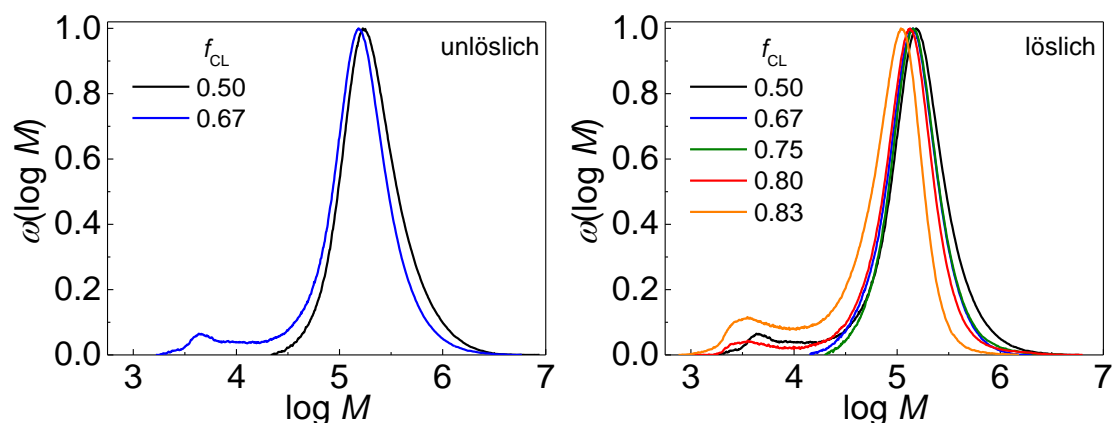


Abb. 65: MWDs von unlöslichem (links) und löslichem (rechts) Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Diglycolid) bei 130°C

In Abb. 64 wird gezeigt, dass die in Chloroform unlöslichen Teile höhere M_p besitzen, da Diglycolid sich rasch polymerisieren lässt und bei hohem Anteil von Diglycolid mehr Monomereinheiten in die Polymerketten eingebaut werden können. D von unlöslichen Polymeren steigt stark mit vermehrtem

ϵ -Caprolacton an. In der Darstellung der MWDs (Abb. 65 links) ist ein deutlicher Nebenpeak für f_{CL} von 0.67 bei $\log M$ von ca. 3.7 zu sehen, welcher zur Senkung von M_n und Erhöhung von D führt.

M_p der in Chloroform löslichen Copolymere sinkt mit dem zunehmenden Anteil von ϵ -Caprolacton ab, da die Polymerisation von ϵ -Caprolacton langsamer als die von Diglycolid ist, werden in gleicher Reaktionszeit weniger Monomereinheiten polymerisiert. D sinkt zuerst mit steigendem Anteil von ϵ -Caprolacton ab und nimmt danach wieder stark zu, da viele kurze Polymerketten entstehen. Dies wird von den MWDs in Abb. 65 widerspiegelt. Die niedermolekularen Polymere könnten wegen der uneinheitlichen Reaktion, die auf die groß unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von ϵ -Caprolacton und Diglycolid zurückzuführen, entstehen.

Nun werden die Copolymerisationen bei 140°C betrachtet. Die entsprechenden M_n , M_p , D und MWDs werden in Tab. 23, Abb. 66 und Abb. 67 dargestellt.

Tab. 23: M_n , M_p und D der Copolymere bei 140°C

$n_{CL}:n_{GL}$ (140°C)	f_{CL}	M_n / kg·mol ⁻¹	M_p / kg·mol ⁻¹	D
1:1	0.50	125	180	1.7
2:1	0.67	138	198	1.8
3:1	0.75	145	209	1.6
4:1	0.80	134	198	1.8
5:1	0.83	115	156	1.6
1:1*	0.50	187	266	1.8
2:1*	0.67	217	285	1.9

* unlöslich in Chloroform

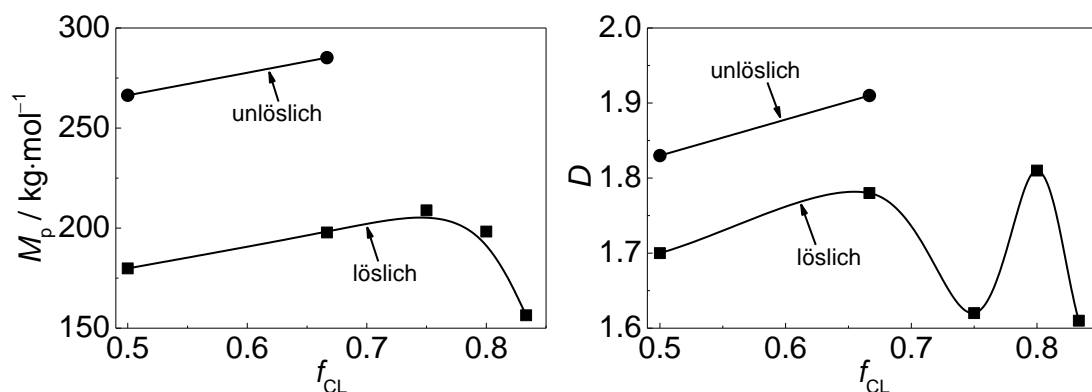


Abb. 66: Änderung der M_p (links) und D (rechts) mit Monomerverhältnis bei 140°C

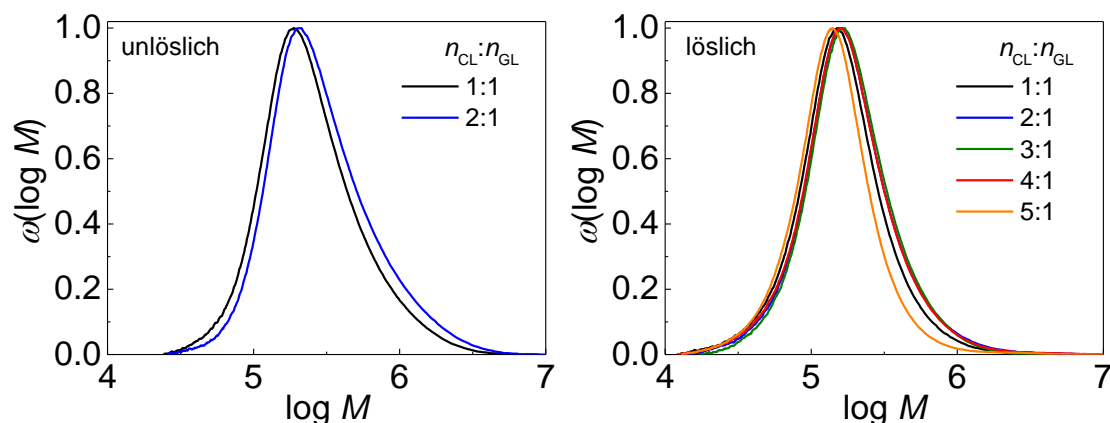


Abb. 67: MWDs von unlöslichem (links) und löslichem (rechts) Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Diglycolid) bei 140°C

Bei 140°C ist M_p der unlöslichen Fraktionen ebenfalls höher als die der Löslichen. Mit f_{CL} von 0.67 wird höhere M_p als mit f_{CL} von 0.5 erhalten. Die entsprechende Dispersität ist auch größer. MWDs der unlöslichen Teile sind monomodal.

M_p der löslichen Copolymere nimmt erst mit steigendem Anteil von ϵ -Caprolacton bis f_{CL} von 0.75 zu und danach für f_{CL} von 0.80 und 0.83 wieder ab. Da für f_{CL} von 0.50 und 0.67 die Monomere teilweise in die unlöslichen Copolymere polymerisiert werden, sind M_p der löslichen Anteile niedriger. Für f_{CL} von 0.75 ergibt sich nur lösliches Copolymer. Bei weiterer Erhöhung des Anteils von ϵ -Caprolacton wird M_p zusammen mit dem Umsatz wegen der langsamen Polymerisation von ϵ -Caprolacton reduziert. D schwankt unabhängig von M_p zwischen 1.6 und 1.8. Die MWDs sind ebenfalls auch alle monomodal.

4.4.4 Thermische Eigenschaften von Poly-(ϵ -Caprolacton-co-Glycolid)

Die thermischen Eigenschaften des Copolymers werden mittels DSC gemessen. Die zweiten Aufheizkurven aus DSC-Messungen der in Chloroform löslichen und unlöslichen Fraktionen werden in Abb. 68 exemplarisch dargestellt.

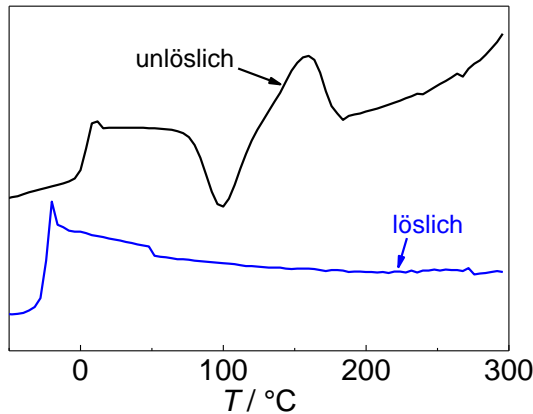


Abb. 68: DSC-Messkurven der in Chloroform löslichen und unlöslichen Fraktionen

In Abb. 68 wird gezeigt, dass es bei der Messung des unlöslichen Produkts einen Glasübergang, eine Umkristallisation und ein Schmelzen gibt. Dagegen findet sich bei der Messung der löslichen Fraktion nur der Glasübergang. Anhand des Kapitels 4.4.2 ist zu sehen, dass die unlöslichen Fraktionen mehr Diglycolid enthalten, sodass es im Copolymer mehr kristalline Domänen gibt. Mit mehr ϵ -Caprolacton-Einheiten im Copolymer wird die Kristallinität reduziert. Obwohl das Homopolymer von ϵ -Caprolacton auch semikristallin ist, wird aber die Kristallinität von der längeren Ethylengruppen begrenzt. Durch Copolymerisation mit anderen Monomeren wird die Ordnung der Polymerketten verhindert.

Anhand der Vorarbeiten^[24,67] sind für Homopolymere von ϵ -Caprolacton und Diglycolid folgende Daten bekannt (Tab. 24).

Tab. 24: Glasübergang- und Schmelztemperatur bzw. Kristallinität von PCL und PGA

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\chi / \%$
PCL ^[24]	-63	57	30 – 42
PGA ^[67]	42	222	45 – 60

Zuerst werden die in Chloroform unlöslichen Copolymere betrachtet. Die Glasübergangs- (T_g), Umkristallisations- (T_u) und Schmelztemperatur (T_m) werden in Tab. 25 zusammengefasst. In Abb. 69 werden die DSC-Messkurven dargestellt.

Tab. 25: Glasübergang-, Umkristallisation- und Schmelztemperatur der unlöslichen Fraktionen

$n_{CL}:n_{GL}$ (130°C)	F_{CL} (EA)	T_g °C	T_u °C	T_m °C	$n_{CL}:n_{GL}$ (140°C)	F_{CL} (EA)	T_g °C	T_u °C	T_m °C
1:1	0.22	11.2	80.4	168	1:1	0.24	4.54	99.9	160
2:1	0.27	-0.63	91.8	137	2:1	0.26	-3.44	63.0	135

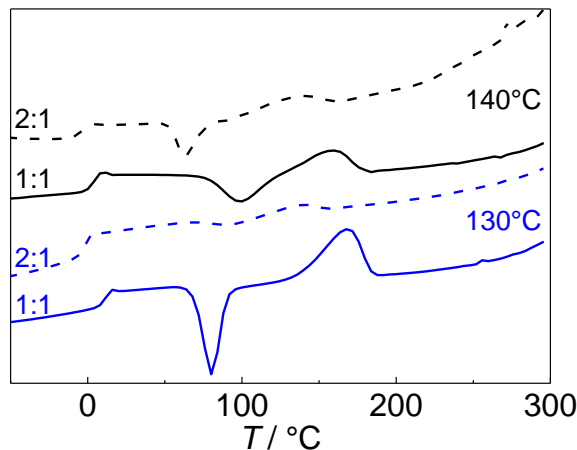


Abb. 69: DSC-Messkurven der in Chloroform unlöslichen Copolymere

Es ist zu sehen, dass die T_g und T_m des Copolymers zwischen PCL und PGA liegen und mit erhöhtem Gehalt von ϵ -Caprolacton absinken. Die Abhängigkeit der T_u von ϵ -Caprolacton-Gehalt ist nicht eindeutig. Die Umkristallisations- bzw. Schmelzpeaks verkleinern sich mit Zunahme des ϵ -Caprolacton-Gehalts. Dies lässt sich mit einer Verringerung des kristallinen Bereichs im Polymer erklären.

Mit Hilfe der FOX-Gleichung können die Zusammensetzungen der Copolymere durch Glasübergangstemperaturen der Homo- und Copolymere berechnet werden.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{CL}}{T_{g,CL}} + \frac{w_{GL}}{T_{g,GL}} \quad (4)$$

T_g : die Glasübergangstemperatur des Copolymers [K]

w_{CL} : die Gewichtsanteile des ϵ -Caprolactons im Copolymer

w_{GL} : die Gewichtsanteile des Diglycolids im Copolymer

$T_{g,CL}$: die Glasübergangstemperatur von Polycaprolacton [K]

$T_{g,GL}$: die Glasübergangstemperatur von Polyglycolid [K]

Der Gewichtsanteil eines Monomers wird mittels folgender Gleichung in den Molanteil umgerechnet.

$$F_{CL} = \frac{\frac{w_{CL}}{M_{CL}}}{\frac{w_{CL}}{M_{CL}} + \frac{w_{GL}}{M_{GL}}} \quad (5)$$

Die Ergebnisse werden in Tab. 26 zusammengefasst und mit den Ergebnissen aus der Elementaranalyse verglichen.

Tab. 26: Zusammensetzungen der Copolymere durch DSC und Elementaranalyse

$n_{CL}:n_{GL}$ (130°C)	$T_g / ^\circ\text{C}$	F_{CL} (DSC)	F_{CL} (EA)	$n_{CL}:n_{GL}$ (140°C)	$T_g / ^\circ\text{C}$	F_{CL} (DSC)	F_{CL} (EA)
1:1	-18.4	0.48	0.53	1:1	-23.3	0.53	0.49
2:1	-16.9	0.46	0.46	2:1	-34.2	0.64	0.60
3:1	-17.2	0.46	0.42	3:1	-33.9	0.64	0.60
4:1	-10.6	0.40	0.38	4:1	-36.1	0.66	0.61
5:1	-9.11	0.39	0.40	5:1	-39.0	0.69	0.64
1:1*	11.2	0.22	0.22	1:1*	4.54	0.27	0.24
2:1*	-0.63	0.31	0.27	2:1*	-3.44	0.34	0.26

* unlöslich in Chloroform

Es gibt kleine Abweichungen bei Bestimmung der Zusammensetzungen mittels DSC und Elementaranalyse, trotzdem bleiben die Tendenzen unverändert. Die T_g des Copolymers liegt zwischen den T_g von PCL und PGA und nähert sich mit zunehmenden Anteil von ϵ -Caprolacton der T_g von PCL an.

4.4.5 Thermisches Zersetzungsverhalten

Mittels TGA wurde das thermische Zersetzungsverhalten der Copolymere mit verschiedenen Zusammensetzungen untersucht. Für die Zusammensetzungen werden die Ergebnisse von Elementaranalyse betrachtet. Die TGA-Kurven und die entsprechenden Ableitungen werden in Abb. 70 dargestellt.

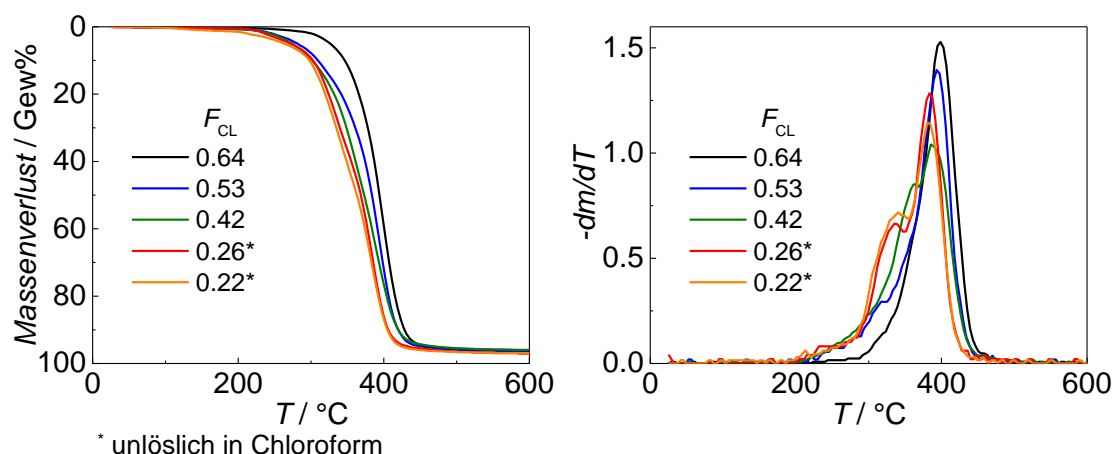


Abb. 70: TGA-Messungen von PGA (links) und die entsprechenden Ableitungen der Kurven (rechts)

Der thermische Abbau der Copolymere fängt bei ca. 200°C an. Copolymere mit Molenbruch von ϵ -Caprolacton von 0.22 und 0.26 bauen bis 340°C vollständig ab, während sich das Copolymer mit 64% ϵ -Caprolacton erst bis 370°C völlig abbaut. Die Copolymere mit höherem ϵ -Caprolacton-Anteil bauen langsamer ab. Der Einfluss der Molmasse ist nicht signifikant. Die unlöslichen Copolymere besitzen eine höhere Molmasse, trotzdem bauen sie schneller ab.

4.4.6 Fazit

Wegen des großen Unterschieds der Polymerisationsgeschwindigkeiten von ϵ -Caprolacton und Diglycolid läuft die Copolymerisation bei mehr Zugabe von Diglycolid nicht homogen ab. Für f_{CL} von 0.50 und 0.63 bestehen die Produkte aus zwei Fraktionen. Eine davon ist in Chloroform löslich und die Andere nicht. Der Gesamtumsatz sinkt mit zunehmendem Anteil von ϵ -Caprolacton ab. Höhere Temperatur liefert höheren Umsatz. Der unlösliche Anteil wird durch erhöhten Einsatz von ϵ -Caprolacton verringert.

Die unlöslichen Copolymere aus Reaktionen bei 130°C bzw. 140°C bestehen aus mehr als 70% Diglycolid und besitzen höhere Molmasse. Wegen des hohen Diglycolidgehalts der Polymere erscheinen bei der DSC-Messung Umkristallisations- und Schmelztemperatur. Mit zunehmenden ϵ -Caprolacton-Gehalt im Copolymer sinken die T_g und T_m ab. Zudem verkleinert sich der

Umkristallisations- und Schmelzpeak. Die löslichen Copolymere enthalten ϵ -Caprolacton-Gehalte von 38% bis 64%. Die Zusammensetzung hängt von der Temperatur und dem Monomeransatz-verhältnis ab. Bei 130°C nimmt der ϵ -Caprolacton-Gehalt im Copolymer trotz steigendem f_{CL} ab, während bei 140°C der ϵ -Caprolacton-Anteil zunimmt. Es könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich die Erhöhung der Temperatur auf die Polymerisationsgeschwindigkeiten von ϵ -Caprolacton und Diglycolid unterschiedlich auswirkt. Es gibt keine T_u und T_m wegen des hohen Gehalts von ϵ -Caprolacton. Die T_g sinkt ebenfalls mit zunehmendem ϵ -Caprolacton-Gehalt ab und nähert sich T_g von PCL an. Der thermische Abbau der löslichen und unlöslichen Polymere ist mit hohem Gehalt von ϵ -Caprolacton langsamer.

Die Abhängigkeit der Molmasse vom Monomerverhältnis wird auch von der Reaktionstemperatur beeinflusst. Für f_{CL} von 0.50 und 0.63 nimmt die Molmasse von sowohl löslichen als auch unlöslichen Anteilen bei 130°C mit erhöhtem Gehalt an ϵ -Caprolacton ab, während sie bei 140°C zunimmt. Die unlöslichen Copolymere besitzen stets höhere Molmasse. Ab f_{CL} von 0.75 sinkt die Molmasse mit zunehmender Menge von ϵ -Caprolacton bei 130°C und 140°C ab. Bei 140°C werden höhere Molmassen erhalten. Bei 130°C werden bei der GPC-Messung kleine Peaks im niedermolekularen Bereich detektiert, sodass sich D der Copolymere erhöht und M_p reduziert wird. Ein niedermolekularer Peak erscheint nicht bei Copolymeren aus Reaktionen bei 140°C.

4.5 Statistische Copolymerisation von Diglycolid und Dilactid mittels Diphenylbismutbromid

4.5.1 Einfluss von Ansatzverhältnis der Monomere

Dilactid ist eins der häufigsten Comonomeren für die Copolymerisation mit Diglycolid, um die Eigenschaften der Polymere zu optimieren. Bei dem verwendeten Dilactid handelt sich um DL-Lactid. Die Copolymerisation wurde

nach Kapitel 3.2.3.2 mit Verhältnissen von Diglycolid zu Dilactid von 1:9 (f_{GL} von 0.1) bis 9:1 (f_{GL} von 0.9) mit α_{Kat} von 0.1 mol% bei 130°C und 140°C für 10 min durchgeführt.

4.5.1.1 Umsatz der Copolymerisation

Die Umsätze der Polymerisationen werden in Tab. 27 zusammengefasst.

Tab. 27: Umsatz der Copolymerisation von Diglycolid mit Dilactid bei 130°C und 140°C

$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	$U / \%$	$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	$U / \%$
130	0.4	0.4	140	0.1	6.9
	0.5	1.2		0.2	7.1
	0.6	2.7		0.3	8.4
	0.7	4.6		0.4	8.0
	0.8	6.6		0.5	18
	0.9	12		0.6	22
				0.7	35
				0.8	49
				0.9	54

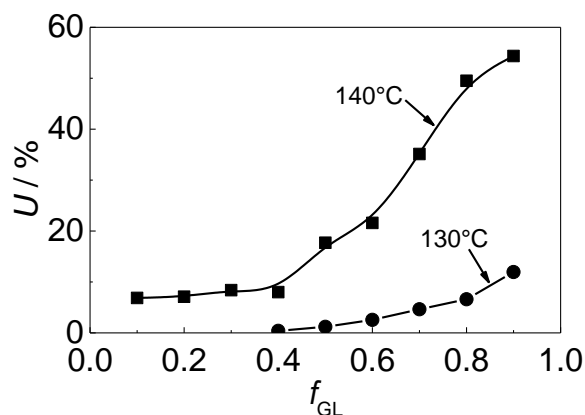


Abb. 71: Umsatz der Copolymerisation von Diglycolid und Dilactid

In Abb. 71 wird gezeigt, dass der Umsatz signifikant von der Temperatur beeinflusst wird und bei gleicher Reaktionszeit mit zunehmendem Gehalt an Diglycolid ansteigt. Bei 130°C wird Polymer erst ab f_{GL} von 0.4 isoliert. Bei f_{GL} von 0.9 erreicht der Umsatz nur 12%. Bei 140°C entsteht Polymer schon bei f_{GL} von 0.1 mit einem Umsatz von 7%. Aber eine Steigerung des Umsatzes ist bis f_{GL} von 0.4 kaum sichtbar. Ab f_{GL} von 0.4 ist die Erhöhung des Umsatzes eindeutig. Bei f_{GL} von 0.9 erreicht der Umsatz 54%.

4.5.1.2 Molmasse des Poly-(Glycolid-co-Lactid)

M_n , M_p und D von PLGA werden in Tab. 28 und Abb. 72 zusammengefasst. In Abb. 73 werden MWDs der PLGA dargestellt.

Tab. 28: M_n , M_p und D von PLGA bei 130°C und 140°C

f_{GL} (130°C)	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D	f_{GL} (140°C)	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D
0.4	16.5	17.7	1.1	0.1	27.6	28.42	1.1
0.5	28.5	24.7	1.2	0.2	24.7	25.52	1.1
0.6	27.0	29.4	1.2	0.3	26.4	29.02	1.2
0.7	36.7	40.0	1.2	0.4	28.8	29.06	1.2
0.8	46.2	58.2	1.4	0.5	43.2	43.02	1.3
0.9	69.9	81.8	1.4	0.6	47.8	48.31	1.5
				0.7	64.1	99.54	1.8
				0.8	74.6	132.5	1.8
				0.9	39.8	78.23	2.0

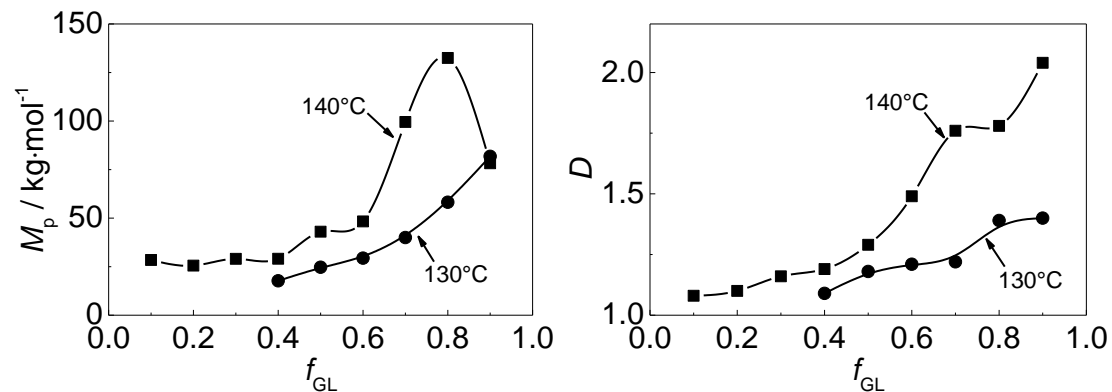


Abb. 72: Änderung von M_p (links) und D (rechts) mit dem Monomerverhältnis

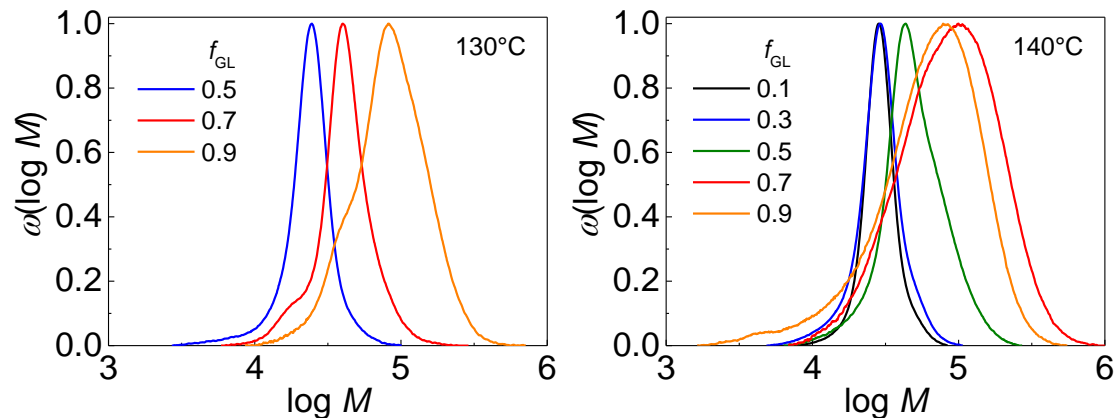


Abb. 73: MWDs von PLGA bei 130°C (links) und 140°C (rechts)

Abb. 72 zeigt analoge Tendenzen von M_p und D wie für den Umsatz. Eine Ausnahme ist das Copolymer mit f_{GL} von 0.9 bei 140°C, wobei eine starke

Absenkung von M_p zu erkennen ist. In Abb. 73 (rechts) wird beobachtet, dass die zugehörige MWD dieses Polymers in den niedermolekularen Bereich verschoben wird und ein leichter Abbaupik bei $\log M$ von 3.6 auftritt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höherer Temperatur von 140°C und höherem Gehalt an Diglycolid stärkerer thermischer Abbau geschieht.

Außer bei f_{GL} von 0.9 ist M_p bei 140°C höher als bei 130°C, da bei 140°C das Kettenwachstum schneller ist, sodass längere Polymerketten bei gleicher Reaktionszeit erhalten werden. D ist bei 140°C bei gleichem Ansatzverhältnis stets größer als bei 130°C. Dies wird durch die Breite der MWDs widerspiegelt.

4.5.1.3 Zusammensetzung des Poly-(Glycolid-co-Lactid)

Die Zusammensetzung der Poly-(Glycolid-co-Lactid) (PLGA) wird mittels ^1H -NMR bestimmt. Das Spektrum wird in Abb. 74 dargestellt.

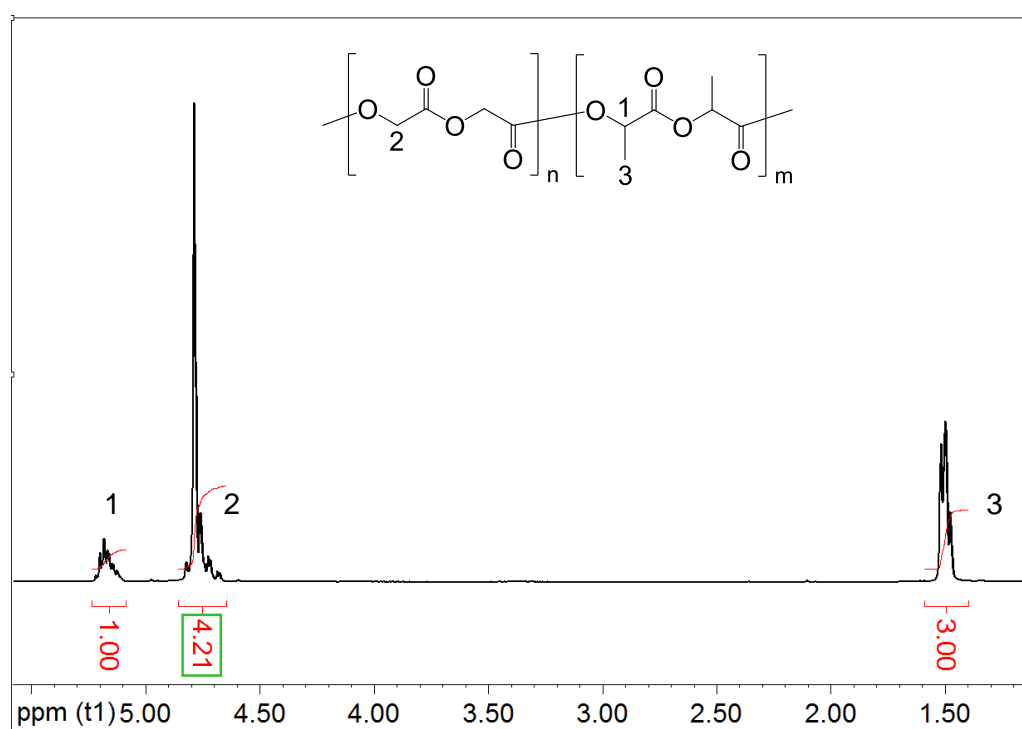


Abb. 74: ^1H -NMR Spektrum von PLGA

Im Spektrum zeigt sich ein Verhältnis von 1:3 bei Integralen der Peaks für die Wasserstoffatome (H-Atom) von Dilactid, die im Spektrum mit 1 und 3 bezeichnet sind. Dies stimmt mit der Struktur des Dilactids überein. Das mit 2

bezeichnete H-Atom gehört zu Diglycolid. Die Zusammensetzung von PLGA wird durch das Verhältnis der Integrale der Peaks für die Wasserstoffatome 1 und 2 bestimmt.

$$F_{\text{GL}} = \frac{(\text{Integral } 2)/2}{(\text{Integral } 1) + (\text{Integral } 2)/2} \quad (6)$$

Die Ergebnisse werden in Tab. 29 zusammengefasst.

Tab. 29: Zusammensetzung von PLGA aus Reaktionen bei 130°C und 140°C

$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	F_{GL}	$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	F_{GL}
130	0.4	0.79	140	0.1	0.27
	0.5	0.85		0.2	0.44
	0.6	0.89		0.3	0.56
	0.7	0.87		0.4	0.70
	0.8	0.91		0.5	0.75
	0.9	0.96		0.6	0.82
				0.7	0.85
				0.8	0.93
				0.9	0.94

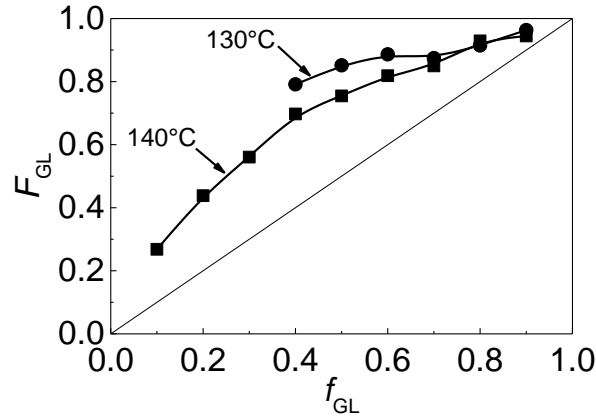


Abb. 75: Abhängigkeit des Gehalts von Diglycolid im Copolymer von der Zusammensetzung der Monomermischung für ROP bei 130°C und 140°C

Die Copolymere, die bei 140°C mit f_{GL} von 0.1 bis 0.4 hergestellt wurden, sind in Chloroform löslich und wurden durch $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 gemessen. Alle andere Copolymere, die bei 130°C und 140°C hergestellt wurden, lösen sich nicht in Chloroform sondern in Trifluoressigsäure (TFA). Für $^1\text{H-NMR}$ wurden sie in deuteriertem TFA gelöst. In Tab. 29 und Abb. 75 ist zu erkennen, dass die in Chloroform löslichen PLGA maximal 70% Diglycolid enthalten. Die in TFA löslichen PLGA enthalten bis zu 96% Diglycolid, während das Homopolymer

von Diglycolid nur in HFIP löslich ist. Die Löslichkeit des Polymers wird schon durch Einführung von wenigen Dilactid stark geändert.

Der Diglycolid-Gehalt im Copolymer steigt mit zunehmendem f_{GL} an. In Abb. 75 ist zu erkennen, dass der Molenbruch von Diglycolid im Polymer stets größer als der im Ansatz ist. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, dass die Polymerisation von Diglycolid schneller ist als die von Dilactid. Die PLGA bei 130°C enthalten etwas mehr Diglycolid als bei 140°C. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Einfluss der Temperaturänderung auf die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Diglycolid und Dilactid unterschiedlich ist.

4.5.1.4 Thermische Eigenschaften des Poly-(Glycolid-co-Lactid)

In Abb. 76 werden die zweiten Aufheizkurven aus DSC-Messungen der PLGA mit verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt.

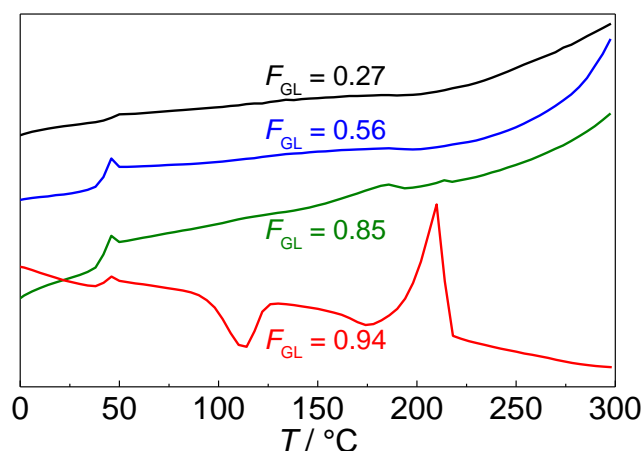


Abb. 76: DSC-Messkurven von PLGA

Es ist bemerkenswert, dass die thermischen Eigenschaften von der Zusammensetzung des PLGAs abhängig sind. Mit F_{GL} von 0.94 zeigt sich bei der DSC-Messung ein klarer Umkritallisations- bzw. Schmelzvorgang. T_u beträgt 113°C. T_m liegt bei 211°C und ist etwas niedriger als für reines PGA (222°C). Für F_{GL} von 0.85 ist nur ein schwacher Schmelzvorgang bei 184°C zu erkennen. Bei weiterer Reduzierung des Diglycolid-Gehalts verschwindet der Schmelzpeak vollständig. Die Verkleinerung bzw. das Verschwinden des Schmelzpeaks weisen auf einen Verlust an Kristallinität hin. Da in der

Polymerisation das DL-Dilactid verwendet wurde, wird die Kristallinität ausschließlich vom Diglycolid-Gehalt bestimmt. Bei der Absenkung des Diglycolid-Gehalts geht die Kristallinität verloren. T_g aller Copolymere liegen bei ca. 45°C und hängt wenig von F_{GL} ab.

4.5.2 Einfluss der Reaktionszeit

Die Copolymerisation mit f_{GL} von 0.1 wird nach Kapitel 3.2.3.2 bei 140°C für 10 bis 240 min durchgeführt. Die Zusammensetzung der Produkte wurde ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tab. 30 zusammengefasst.

Tab. 30: Ergebnisse der Copolymerisation mit f_{GL} von 0.1 bei 140°C

t / min	$U / \%$	F_{GL}	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
10	0				
20	2.5	0.25	55.2	59.9	1.2
30	11	0.23	85.9	98.2	1.4
45	22	0.22	149	219	1.9
60	30	0.20	177	312	2.2
90	50	0.16	158	294	2.3
120	66	0.14	149	272	2.3
240	62	0.14	186	501	3.0

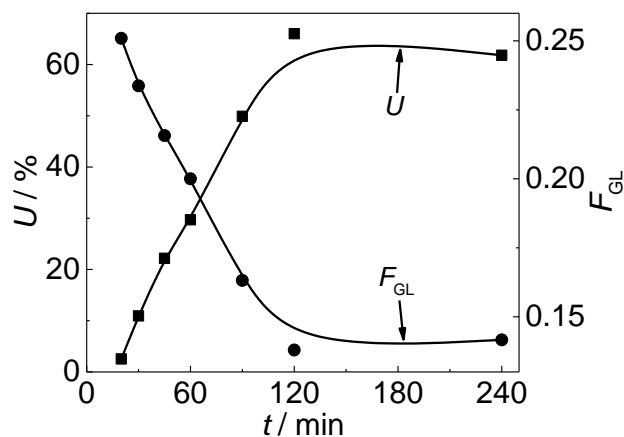


Abb. 77: Zeitliche Variation des Umsatzes und von F_{GL} für Copolymerisationen mit f_{GL} von 0.1

Bei einer Reaktionszeit von 10 min wurde kein Polymer isoliert, während im Kapitel 4.5.1 bei gleichen Reaktionsbedingungen der Umsatz von 6.9% erreicht wurde. Es könnte sein, dass die Reaktion bei kurzer Reaktionszeit nicht

gleichmäßig verläuft, da nach dem Stellen des Reaktionsgläschens in den Heizblock noch ein Schmelzvorgang der Monomere stattfindet, welcher schwer kontrolliert werden kann. Bei längerer Reaktionszeit wird der Einfluss des Schmelzvorgangs reduziert.

In Abb. 77 wird gezeigt, dass der Umsatz bis 120 min zu 66% anwächst. Bei 240 min sinkt der Umsatz wieder leicht ab. Es könnte zu Umesterung und thermischem Abbau bei längerer Reaktionszeit kommen. Da die Polymerisationen bei unterschiedlicher Reaktionszeit in separaten Experimenten erfolgten, können sich auch Schwankungen bei den Ergebnissen ergeben. F_{GL} nimmt mit steigendem Umsatz ab, da Diglycolid schneller polymerisiert als das Dilactid und in kürzerer Zeit mehr in die Polymerketten eingebaut wird. Bei der Reaktion wird Diglycolid verbraucht und mehr Dilactid polymerisiert. Es kann zu einem Verteilungsgradienten von Diglycolid und Dilactid im Copolymer kommen.

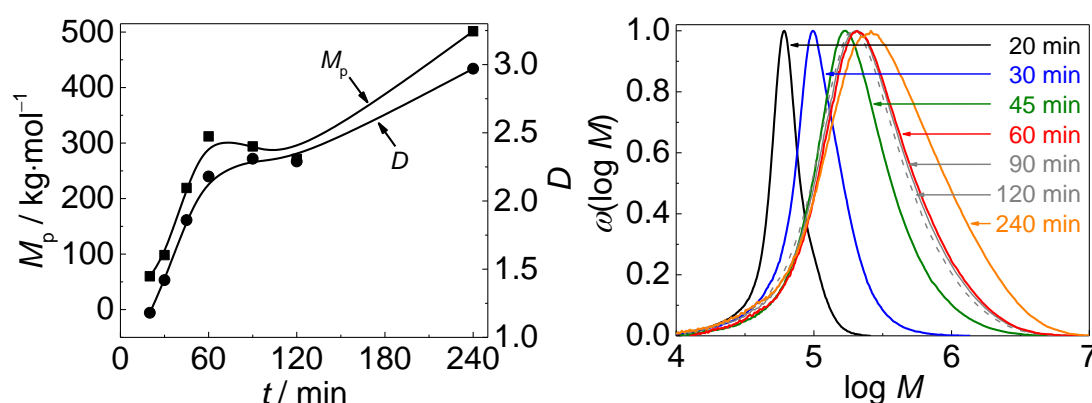


Abb. 78: Änderung der M_p und D mit Laufen der Polymerisation (links) und die entsprechenden MWDs (rechts)

M_p erreicht nach 60 min $312 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Danach findet trotz des steigenden Umsatzes eine Absenkung von M_p bei 90 und 120 min statt. Im Diagramm der MWDs ist eine Verschiebung und Verbreiterung der Molmassenverteilung bis 60 min zu erkennen. Die MWDs von PLGA aus 60, 90 und 120 min Reaktionen liegen annähernd nebeneinander. Es könnte sein, dass bei Reaktion von 60 min Diglycolid fast verbraucht ist und das Kettenwachstum wegen langsamerer Polymerisation von Dilactid in 30 min Intervall nicht zu erkennen ist. Die Absenkung von M_p kann als experimentelle Schwankung der GPC-Analyse angenommen werden. Außerdem werden die Reaktionen mit unterschiedlicher

Zeit separat durchgeführt, sodass sich trotz sorgfähriger Vorbereitung Schwankungen ergeben können. Nach weiterer Reaktion von 2 Stunden erreicht M_p trotz leicht absinkenden Umsatzes $501 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es wird wieder eine Verschiebung und Verbreiterung der MWDs beobachtet. Das Kettenwachstum ist nach längerem Zeitintervall wieder erkennbar. Jedoch findet bei längerer Reaktion gleichzeitig auch stärkerer thermischer Abbau statt, sodass der Umsatz nicht mehr erhöht werden kann. Änderung von D mit der Zeit erfolgt analog der Änderung von M_p .

Die PLGA aus 20, 60 und 120 min werden mittels DSC analysiert. Die DSC-Messkurven werden in Abb. 79 dargestellt.

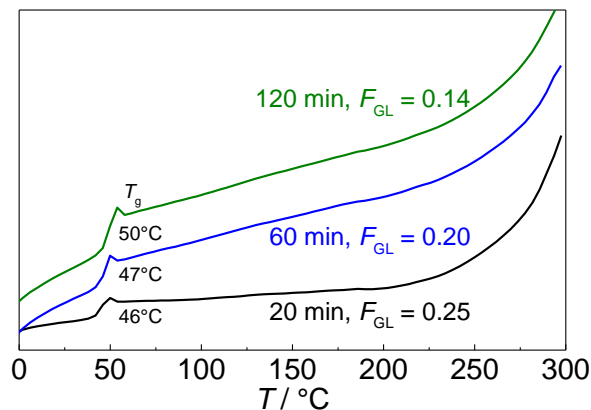


Abb. 79: DSC-Messkurven von PLGA

Wegen des hohen Gehalts von DL-Dilactid wird durch DSC keine Schmelztemperatur detektiert. In Abb. 79 ist zu sehen, dass sich T_g mit vermehrtem Gehalt an Dilactid erhöht, da die T_g von PLA höher als die von PGA ist (Kapitel 2.1.2 und 2.1.3).

4.5.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Die Copolymerisation wurde nach Kapitel 3.2.3.2 mit einem Verhältnis von Diglycolid zu Dilactid von 3:7 (f_{GL} von 0.3) und 5:5 (f_{GL} von 0.5) bei 130°C und 140°C für 30 min durchgeführt. α_{Kat} wird von 0.1 bis 0.5 mol% variiert.

4.5.3.1 Umsatz der Polymerisation

Die Umsätze der Polymerisationen werden in Tab. 31 zusammengefasst.

Tab. 31: Umsatz der Copolymerisation von Diglycolid mit Dilactid mit variierter α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C und 140°C

$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	α_{Kat} mol%	$U / \%$	$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	α_{Kat} mol%	$U / \%$
130	0.3	0.1	49	140	0.3	0.1	56
		0.2	63			0.2	79
		0.3	67			0.3	82
		0.4	71			0.4	85
		0.5	73			0.5	86
130	0.5	0.1	55	140	0.5	0.1	64
		0.2	79			0.2	92
		0.3	85			0.3	93
		0.4	91			0.4	94
		0.5	90			0.5	93

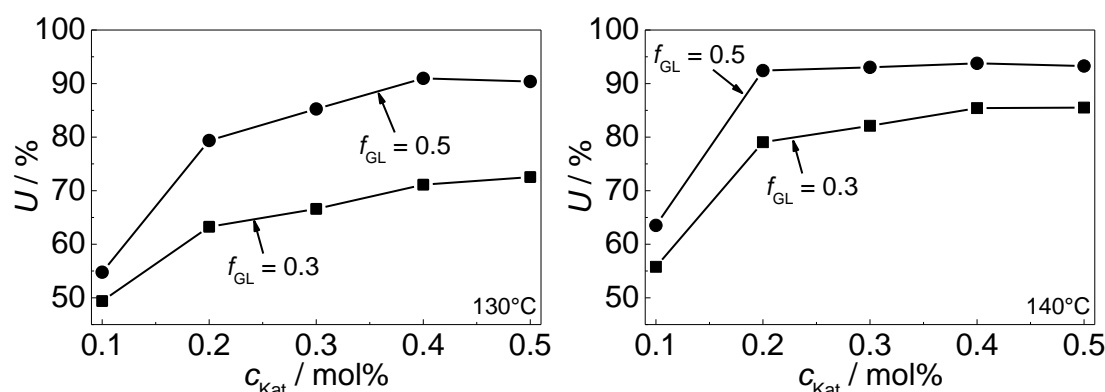


Abb. 80: Umsatz der Copolymerisation von Diglycolid mit Dilactid mit variierter α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C (links) und 140°C (rechts)

Anhand der Ergebnisse aus Tab. 31 und Abb. 80 zeichnet sich ab, dass mit höherem Anteil von Diglycolid stets höherer Umsatz erreicht wird und der Einfluss von α_{Kat} auf Polymerisation bei 130°C deutlicher als bei 140°C ist.

Bei 130°C ist eindeutig sichtbar, dass der Umsatz mit der erhöhten α_{Kat} ansteigt. Mit f_{GL} von 0.5 erreicht der Umsatz bei α_{Kat} von 0.4 und 0.5 mol% über 90% und steigt nicht mehr mit α_{Kat} an. Es kann angenommen werden, dass bei Umsatz von ca. 90% die Copolymerisation wegen Limitierung des Stofftransports beendet wird.

Bei 140°C ist ab α_{Kat} von 0.2 bis 0.5 mol% mit f_{GL} von 0.3 nur gringe Steigerung vom Umsatz und mit f_{GL} von 0.5 keine Steigerung zu beobachten, da die Reaktion bei höherer Temperatur schneller laufen kann und der Beschleunigungseffekt durch die Katalysatormenge nicht mehr bemerkenswert ist. Mit gleicher α_{Kat} und f_{GL} erreicht man bei 140°C stets höheren Umsatz.

4.5.3.2 Molmasse der Poly-(Glycolid-co-Lactid)

In Tab. 32 werden zuerst M_n , M_p und D von PLGA aus Reaktionen mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C zusammengefasst.

Tab. 32: M_n , M_p und D von PLGA mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C

f_{GL}	α_{Kat} mol%	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D	f_{GL}	α_{Kat} mol%	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D
0.3	0.1	155	229	1.7	0.5	0.1	109	163	1.7
	0.2	183	273	1.8		0.2	142	214	1.7
	0.3	202	285	1.8		0.3	153	237	1.8
	0.4	174	265	1.9		0.4	152	254	1.9
	0.5	199	319	1.9		0.5	168	253	1.8

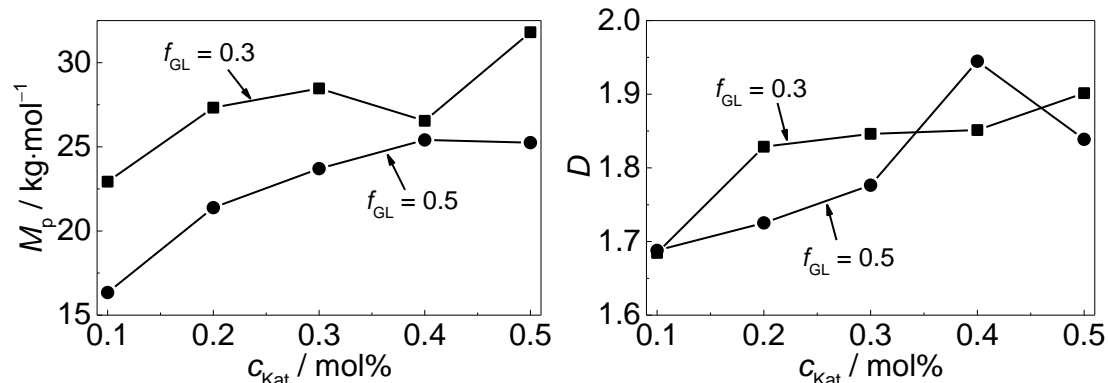


Abb. 81: Änderung von M_p (links) und D (rechts) mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C

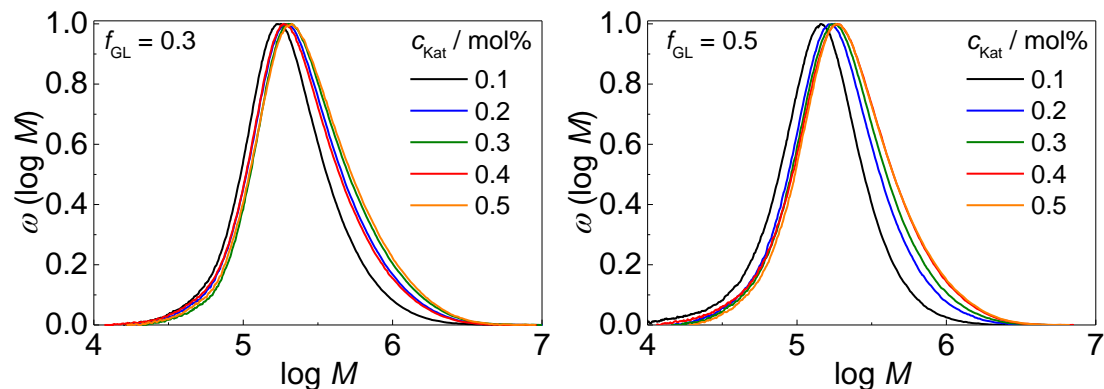


Abb. 82: MWDs von PLGA mit f_{GL} von 0.3 (links) und 0.5 (rechts) bei 130°C

In Abb. 81 sind tendenzielle steigende Werte für M_p und D mit der erhöhten α_{Kat} zu erkennen. Mit f_{GL} von 0.5 wird bei α_{Kat} von 0.5 mol% keine weitere Erhöhung von M_p beobachtet. Anhand der Abb. 80 ist die Copolymerisation bei α_{Kat} von 0.4 und 0.5 mol% mit einem Umsatz von ca. 90% beendet, sodass die Molmasse nicht mehr steigen kann.

Es ist bemerkenswert, dass nach einer Reaktionszeit von 30 min M_p für f_{GL} von 0.3 bei niedrigem Umsatz höher ist als M_p für f_{GL} von 0.5. Anhand von Kapitel 4.5.1.2 wird bei α_{Kat} von 0.1 mol% mit f_{GL} von 0.3 nach 10 min bei 130°C noch kein Polymer isoliert, während mit f_{GL} von 0.5 M_p Werte bis 25 kg·mol⁻¹ erreicht, da sich Diglycolid schneller als Dilactid polymerisieren lässt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit höherem Gehalt an Diglycolid bei längerer Reaktionszeit die Umesterung und der thermische Abbau verstärkt werden und damit die Molmasse trotz des höheren Umsatzes reduziert wird.

Die Ergebnisse von Reaktionen bei 140°C mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} werden in Tab. 33 zusammengefasst.

Tab. 33: M_n , M_p und D von PLGA mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 140°C

f_{GL}	α_{Kat} mol%	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D	f_{GL}	α_{Kat} mol%	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D
0.3	0.1	231	333	5.0	0.5	0.1	84.1	131	2.0
	0.2	230	364	2.0		0.2	107	178	1.8
	0.3	237	367	2.0		0.3	152	230	1.8
	0.4	229	363	2.0		0.4	145	245	1.9
	0.5	221	359	2.0		0.5	150	242	1.9

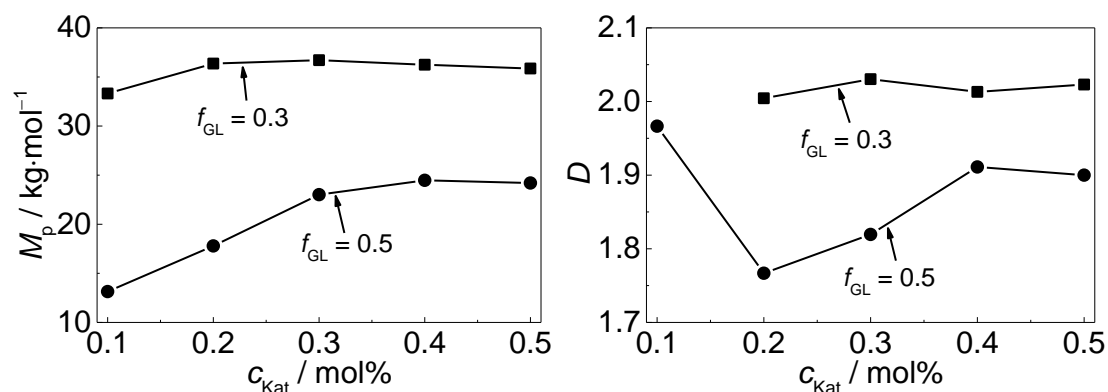


Abb. 83: Änderung von M_p (links) und D (rechts) mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 140°C

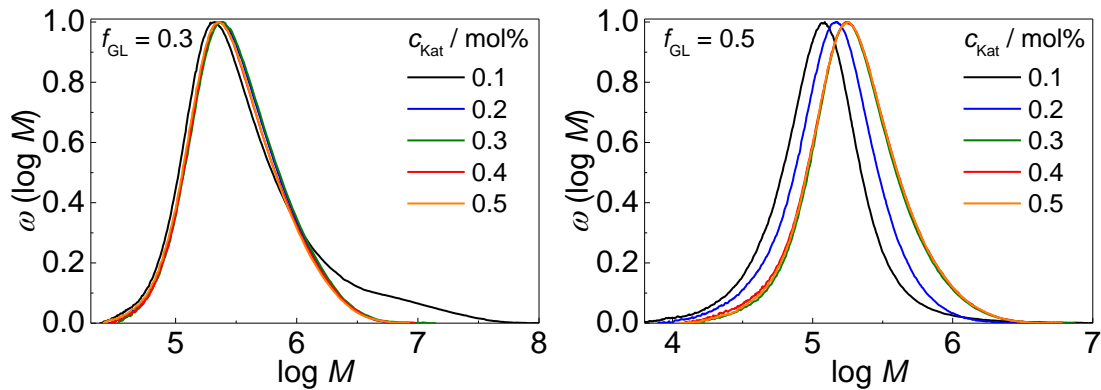


Abb. 84: MWDs von PLGA mit f_{GL} von 0.3 (links) und 0.5 (rechts) bei 140°C

Bei 140°C ist mit f_{GL} von 0.3 die Änderung von M_p mit erhöhter α_{Kat} nicht signifikant (Abb. 83). Ab α_{Kat} von 0.2 mol% liegen die M_p Werte um $360 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und es gibt nur geringe Schwankungen von den entsprechenden D um 2.0. Die entsprechenden MWDs liegen fast übereinander. Mit α_{Kat} von 0.1 mol% beträgt D 5.0. In der MWD ist zu sehen, dass es im hohen Molmassenbereich eine Schulter gibt. Anhand der Tab. 31 in Kapitel 4.5.3.1 erreicht der Umsatz der entsprechenden Reaktion 56%. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei der unvollständigen Reaktion das Wachstum der Polymerketten wegen des langsamer reagierenden Dilactid nicht gleichmäßig ist.

Für f_{GL} von 0.5 ist die Steigung von M_p mit α_{Kat} bis 0.3 mol% deutlicher. Ab α_{Kat} von 0.3 mol% ändert sich M_p nur geringfügig. Die Änderung wird von den entsprechenden MWDs (Abb. 84) widerspiegelt. D ist für α_{Kat} von 0.1 mol% ist analog wie bei f_{GL} von 0.3 mit 2.0 am größten, jedoch erreicht nicht 5.0. Dies könnte auf ungleichmäßiges Kettenwachstum zurückzuführen sein. Diese Ungleichmäßigkeit wird durch vermehrten Gehalt an Diglycolid reduziert.

Analog wie bei 130°C werden höhere M_p mit f_{GL} von 0.3 erreicht. Jedoch ist der Einfluss der Temperatur auf M_p für die unterschiedlichen Monomergehalte nicht gleich. In Abb. 85 werden die M_p bei 130°C und 140°C jeweils für f_{GL} von 0.3 und 0.5 verglichen.

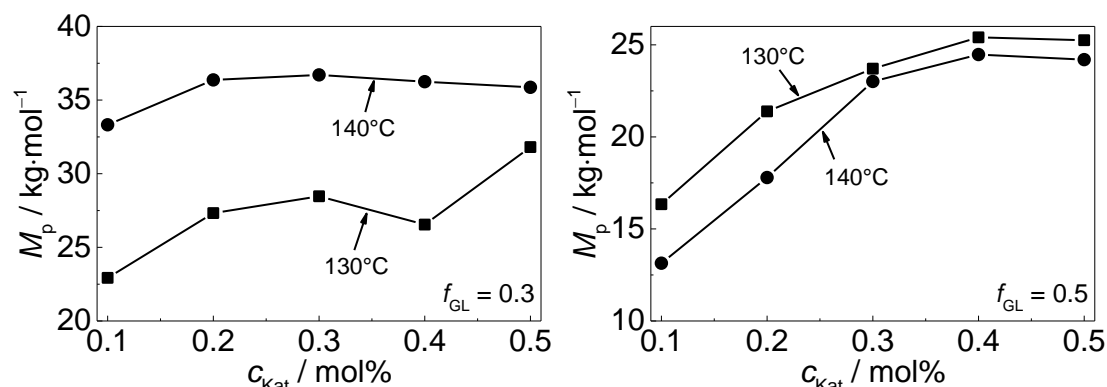


Abb. 85: Vergleich von M_p bei 130°C und 140°C jeweils mit f_{GL} von 0.3 (links) und 0.5 (rechts)

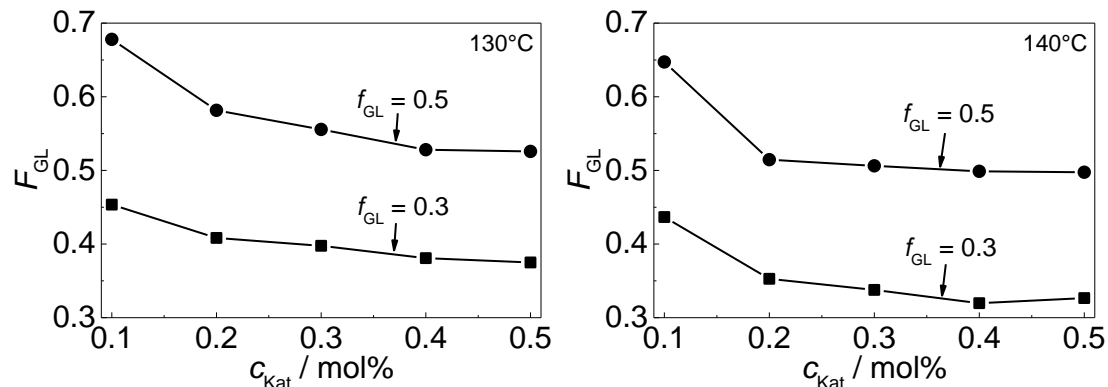
Es ist zu erkennen, dass mit f_{GL} von 0.3 M_p Werte bei 140°C höher sind als bei 130°C , während es mit f_{GL} von 0.5 umgekehrt ist. Die Unterschiede von M_p bei 130°C und 140°C sind für f_{GL} von 0.3 viel größer als für f_{GL} von 0.5. Die Ursache liegt sowohl an den verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch an dem Ausmaß von Umesterung und thermischem Abbau bei unterschiedlichen Temperaturen. Diglycolid lässt sich schneller polymerisieren aber gleichzeitig werden die Umesterung und der thermische Abbau verstärkt. Ebenso ist es bei höherer Temperatur. Mit höherem Dilactid-Gehalt wird bei Temperaturerhöhung die Polymerisation stärker als die Umesterung und den thermischen Abbau beschleunigt, sodass die Molmasse erhöht wird. Dagegen wird mit höherem Diglycolid-Anteil zwar die Polymerisation ebenfalls bei höherer Temperatur beschleunigt, aber die Umesterung und der thermische Abbau werden noch stärker verstärkt. Außerdem ist der Einfluss der Reaktionszeit nicht vernachlässigbar. Anhand des Kapitels 4.5.3.1 erreicht der Umsatz mit f_{GL} von 0.5 und α_{Kat} ab 0.2 $\text{mol}\%$ über 90%. Es könnte sein, dass die Reaktion vor 30 min schon beendet ist, sodass das Polymer wegen langer Verweilzeit unter hohen Temperaturen wieder abgebaut wird.

4.5.3.3 Zusammensetzung der Poly-(Glycolid-co-Lactid)

Die Zusammensetzung der PLGA wurde ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tab. 34 zusammengefasst.

Tab. 34: Zusammensetzung von PLGA mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C und 140°C

$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	α_{Kat} mol%	F_{GL}	$T / ^\circ\text{C}$	f_{GL}	α_{Kat} mol%	F_{GL}
130	0.3	0.1	0.45	140	0.3	0.1	0.44
		0.2	0.41			0.2	0.35
		0.3	0.40			0.3	0.34
		0.4	0.38			0.4	0.32
		0.5	0.38			0.5	0.33
130	0.5	0.1	0.68	140	0.5	0.1	0.65
		0.2	0.58			0.2	0.51
		0.3	0.56			0.3	0.51
		0.4	0.53			0.4	0.50
		0.5	0.53			0.5	0.50

Abb. 86: Zusammensetzung von PLGA mit variiertem α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C (links) und 140°C (rechts)

Die Ergebnisse lassen klar erkennen, dass der Diglycolid-Gehalt im Copolymer mit erhöhter α_{Kat} abnimmt und mit f_{GL} von 0.5 höher als mit f_{GL} von 0.3 ist. Außerdem enthält das Copolymer mit gleicher α_{Kat} und f_{GL} bei 130°C mehr Diglycolid-Einheiten als bei 140°C. Dies lässt sich mit dem Umsatz (Kapitel 4.5.3.1) und der Polymerisationsgeschwindigkeit erklären. Bei niedrigerem Umsatz wird mehr Diglycolid wegen seiner hohen Polymerisationsgeschwindigkeit ins Copolymer eingebaut. Wird der Umsatz erhöht, wird dann mehr Dilactid ins Copolymer eingebaut, da die gesamten Ansätze nicht geändert werden. Außerdem ist der Diglycolid-Gehalt im Copolymer stets höher als der Diglycolid-Anteil im Ansatz. Da sich Diglycolid einfacher polymerisieren lässt, enthält das Copolymer mehr Diglycolid als im Ansatz solange nicht 100% Umsatz erreicht werden.

4.5.4 Thermisches Zersetzungsverhalten

Das thermische Zersetzungsverhalten der Copolymere wird mittels TGA untersucht. Betrachtet werden die Zusammensetzungen und Molmassen der Copolymere. Die Abbaukurven werden in Abb. 87 dargestellt.

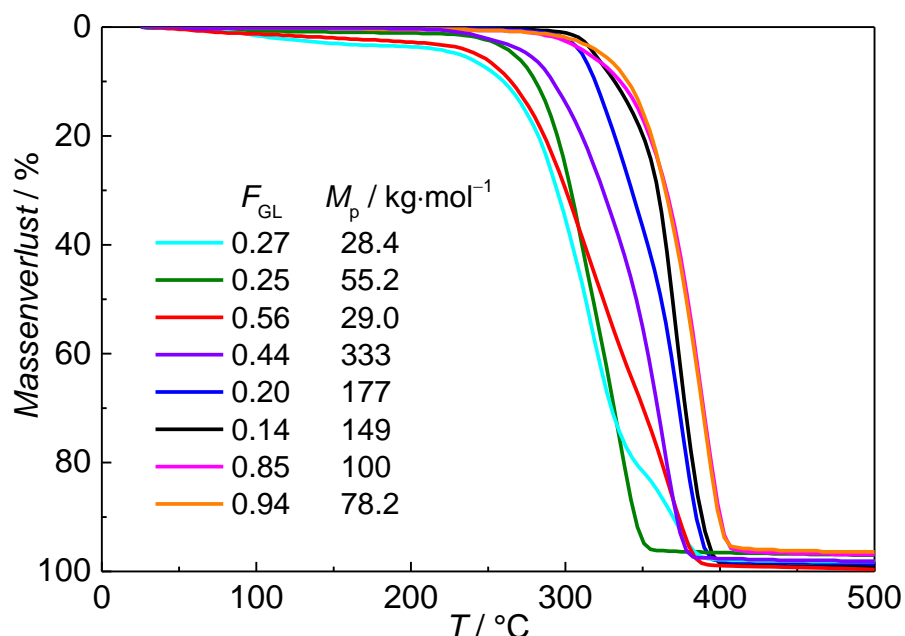


Abb. 87: Thermischer Abbau von PLGA für verschiedene F_{GL} und M_p

In Abb. 87 ist zu sehen, dass die zwei Copolymere mit dem niedrigsten M_p unter $30 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen 100°C und 220°C ca. 4% abgebaut werden. Der Abbau aller anderen Copolymere fängt erst bei höherer Temperatur an. Jedoch ist keine klare Abhängigkeit des thermischen Zersetzungsverhaltens von der Zusammensetzung und Molmasse des Copolymers zu erkennen. Die Copolymere bauen zwischen 360°C und 410°C vollständig ab.

4.5.5 Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften von PLGA wurden mittels Platte-Platte-Aufbaus untersucht. Die Copolymere wurden zu einem Plättchen mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von ca. 1 – 2 mm gepresst. Die Daten der verwendeten Copolymere werden in Tab. 35 zusammengefasst.

Tab. 35: Informationen von für rheologische Untersuchung verwendeten PLGA

Nr.	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D	F_{GL}	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
S1-1*	71.9	107	1.6	0.94	41.6	200
S1-2	79.6	125	1.6	0.94	41.5	202
S2	24.3	60.4	2.7	0.90	41.3	186
S3	63.8	134	2.2	0.69	44.9	–

* S: statistisches Copolymer

Die ersten beiden Copolymere wurden unter gleichen Bedingungen synthetisiert, um eine ausreichende Menge für rheologische Untersuchung zu gewinnen. Sie werden als ein Copolymer angesehen.

Die rheologischen Messungen wurden bei jeweils 200°C, 211°C, 215°C und 220°C mit einem neuen Pressling durchgeführt, wobei die dynamische Viskosität (η) der Copolymere bestimmt wird. Anhand der TGA-Messungen könnten die Copolymere bei den hohen Temperaturen abgebaut werden. Deshalb wurden die Copolymere nach der rheologischen Messungen mittels GPC analysiert.

Zuerst werden die Ergebnisse von rheologischen Messungen und GPC von S1 in Abb. 88 und Tab. 36 dargestellt.

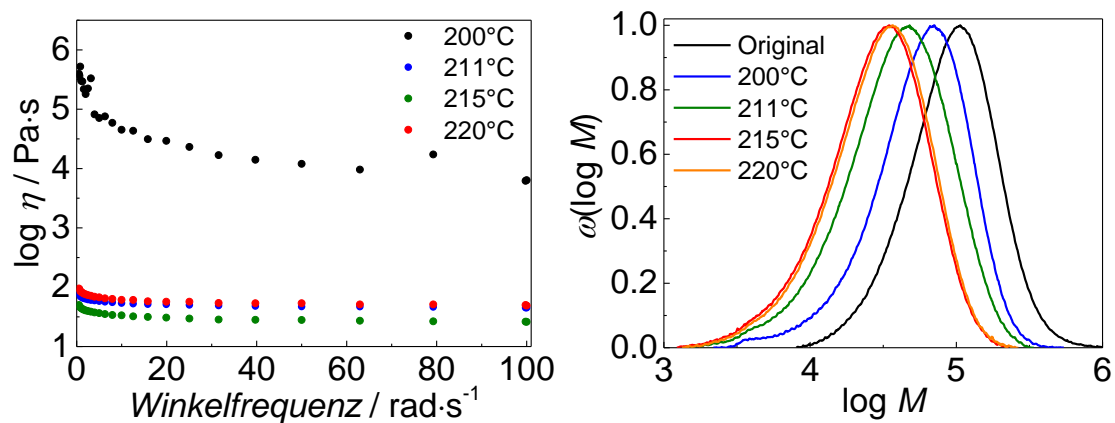


Abb. 88: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur für S1 (links) und die MWDs gemessen nach den rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen (rechts)

Tab. 36: Molmassenänderung von S1 nach der rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen

T / °C	M_n / kg·mol ⁻¹	M_p / kg·mol ⁻¹	D
vor	71.9	107	1.6
	79.6	125	1.6
200	39.1	66.1	1.9
211	25.7	42.9	2.0
215	19.3	34.7	1.9
220	20.4	34.1	1.9

In Tab. 35 ist zu sehen, dass wegen des hohen Diglycolid-Gehalts das S1 eine T_m von 200°C besitzt. Die Messung bei 200°C zeigt eine hohe Viskosität zwischen 10^4 und 10^6 Pa·s. Eine Absenkung der Viskosität mit erhöhter Winkelfrequenz ist klar sichtbar. Wird die Messtemperatur erhöht, sinkt Viskosität unter 10^2 Pa·s ab. Die Änderung von Viskosität bei 211°C, 215°C und 200°C ist nicht signifikant. Mit Erhöhung der Winkelfrequenz ist die Absenkung der Viskosität bei niedrigem Frequenzbereich bis 10 rad·s^{-1} bemerkbar. Durch rheologische Messung ist erkennbar, dass S1 hohe Viskosität besitzt, wenn das Copolymer grade geschmolzen wird. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt die Viskosität erst deutlich ab, aber bleibt im geschmolzenen Zustand mit weiterer Temperaturerhöhung einigermaßen konstant.

Nach den rheologischen Messungen bei hohen Temperaturen wird eine signifikante Abnahme der Molmasse beobachtet. Bis 215°C nimmt die Molmasse mit erhöhter Temperatur stärker ab. Bei 215°C und 220°C ist die Abnahme der Molmasse gleich stark. M_n und M_p nehmen bis auf ein Viertel ab. Gleichzeitig steigt D von 1.6 auf 2.0 an.

Nun werden die Ergebnisse von rheologische Messungen und GPC von S2 in Abb. 89 und Tab. 37 dargestellt.

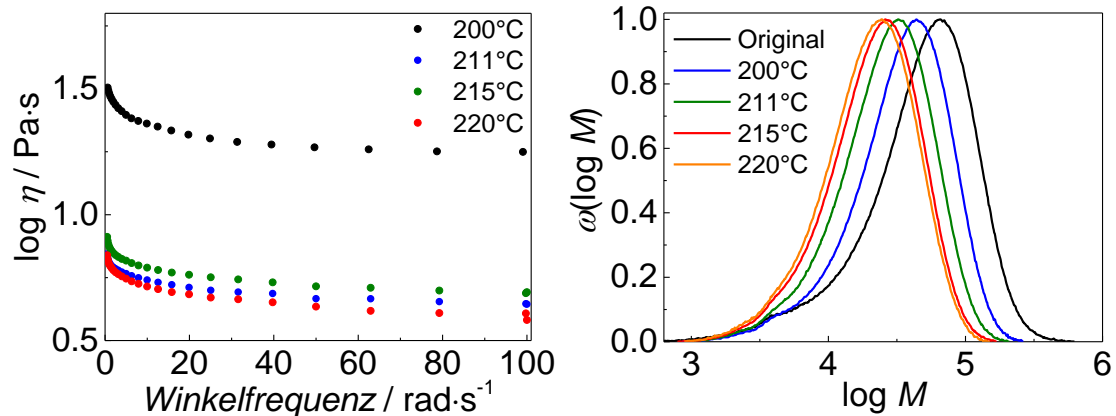


Abb. 89: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur für S2 (links) und die MWDs gemessen nach den rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen (rechts)

Tab. 37: Molmassenänderung von S2 nach der rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen

T / °C	M_n / kg·mol ⁻¹	M_p / kg·mol ⁻¹	D
vor	24.30	60.36	2.7
200	21.84	41.53	2.0
211	17.61	32.14	1.9
215	14.77	25.90	1.8
220	13.79	24.31	1.8

S2 enthält 90% Diglycolid-Anteil, deshalb besitzt es ebenfalls ein T_m bei 186°C. In Abb. 89 ist zu sehen, dass Viskosität des Copolymers bei 200°C höher ist als bei höheren Temperaturen. Die Absenkung von Viskosität für 211°C bis 220°C ist nicht so stark wie bei Temperaturerhöhung von 200°C auf 211°C. Bei allen Messtemperaturen sinkt Viskosität bei erhöhter Winkelfrequenz ab.

Die Molmasse nimmt ebenfalls nach der Messungen ab. Im Unterschied zu S1 nimmt D von S2 mit der absinkenden Molmasse ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich längere Polymerketten stärker als kürzere Ketten abbauen. S1 hat eine viel höhere Molmasse als S2. Bei S1 werden alle Ketten thermisch abgebaut, wodurch die Verteilung breiter wird. Bei S2 werden hauptsächlich die längeren Ketten abgebaut, sodass die Differenz zwischen langen und kurzen Ketten verringert wird. Diese Tendenz wird von den MWDs in Abb. 88 und 89 klar gezeigt.

Die Ergebnisse von S3 werden in Abb. 90 und Tab. 38 dargestellt.

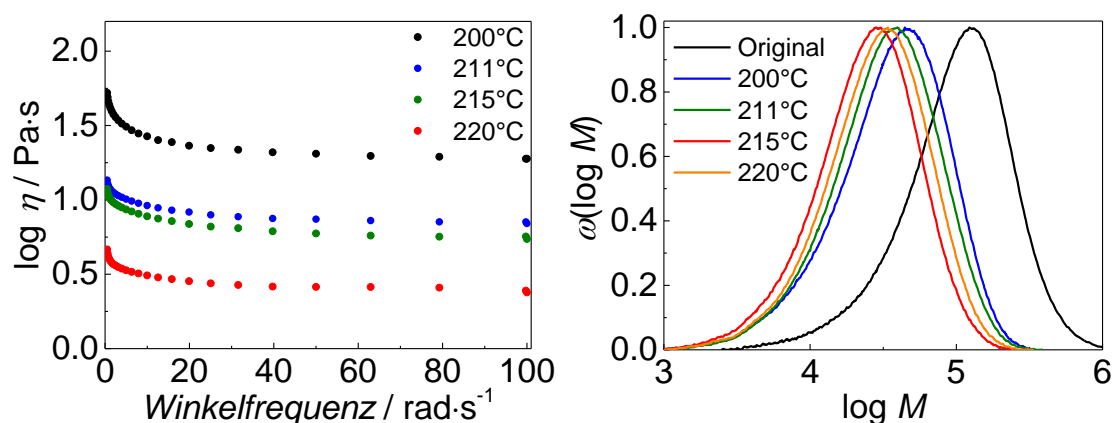


Abb. 90: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur für S3 (links) und die MWDs gemessen nach den rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen (rechts)

Tab. 38: Molmassenänderung von S3 nach der rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen

T / °C	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
vor	63.8	134	2.2
200	22.6	44.5	2.2
211	21.3	36.0	2.0
215	16.5	28.2	1.9
220	19.3	34.1	1.9

Im Gegensatz zu S1 und S2 hat S3 keine T_m , da es mehr Dilactid enthält. Bei erhöhten Temperaturen und Winkelfrequenzen sinkt Viskosität gleichfalls ab. Die Absenkung der Viskosität von 200°C auf 211°C (Abb. 90 links) ist wie für die anderen zwei Copolymere größer. Der Unterschied zwischen 211°C und 215°C ist relativ gering. Von 215°C auf 220°C ist die Absenkung wieder größer. Vermutlich liegt dieses daran, dass es sich bei S3 um ein amorphes Polymer handelt und es so keinen Schmelzzustand gibt.

Bei hohen Temperaturen wird die Molmasse ebenfalls reduziert. Der Abbau bei 220°C ist aber weniger stark als bei 215°C. Es könnte daran liegen, dass jede rheologische Messung mit neuem Pressling durchgeführt wird. Obwohl die Presslinge aus dem gleichen Copolymer hergestellt werden, könnten sie nicht absolut identisch sein. Außerdem kann die Verweilzeit unter hohen Temperaturen während der Messungen unterschiedlich sein. Die D wird mit der reduzierten Molmasse verkleinert.

In den Diagrammen der Abhängigkeit von $\log \eta$ mit der Winkelfrequenz (Abb. 88, Abb. 89 und Abb. 90, jeweils links) ist zu sehen, dass alle Kurven bei verschiedenen Temperaturen parallel zueinander verlaufen. In Abb. 91 werden die Viskosität bei $50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ als Funktion der Temperatur für die Copolymere dargestellt.

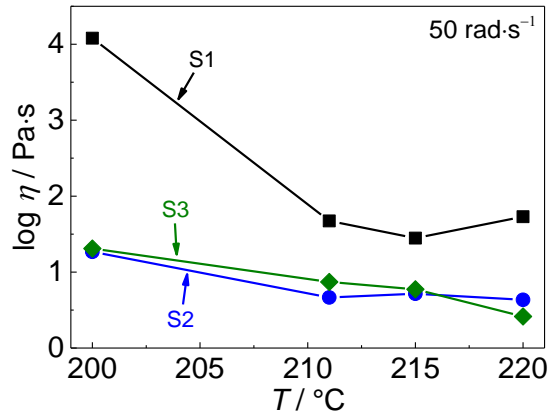


Abb. 91: Viskosität bei $50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ von S1, S2 und S3

Es zeigt sich, dass S1 die höchste Viskosität besitzt. Die Viskosität von S2 und S3 liegen im gleichen Bereich. Mit Temperaturerhöhung von 200°C auf 211°C nimmt Viskosität aller Copolymere signifikant ab. Die geringfügigen Schwankungen von Viskosität für S1 und S2 könnten dadurch verursacht werden, dass es sich in beiden Fällen um semikristallines Polymer handelt und Viskosität der Schmelze ab einer bestimmten Temperatur nicht mehr signifikant abnimmt. Im Gegensatz dazu ist S3 ein amorphes Material, sodass seine Viskosität mit der Temperaturerhöhung stetig absinkt.

Die Änderungen von M_p und D der drei Copolymere werden in Abb. 92 dargestellt. Die ersten Datenpunkte beziehen sich auf das Ausgangsmaterial.

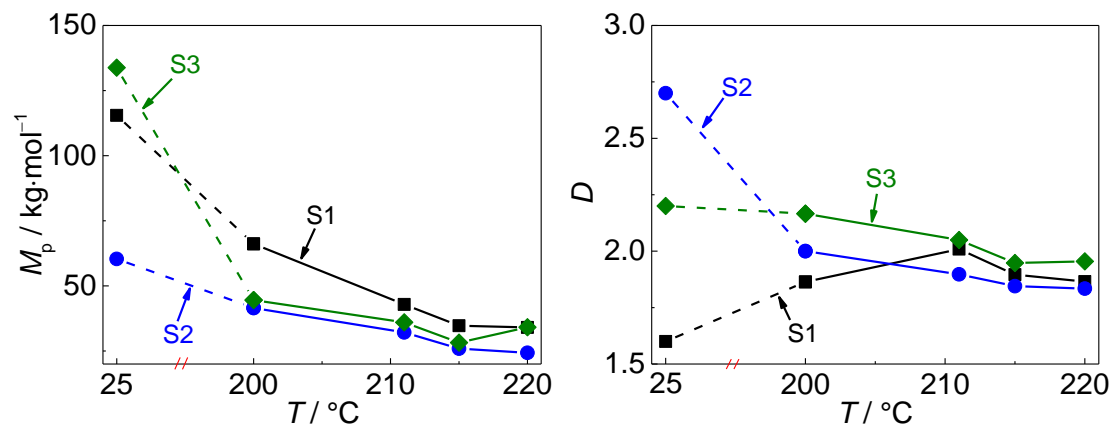


Abb. 92: Änderungen der M_p und D von drei Copolymeren nach rheologischen Messungen

Nach den rheologischen Messungen werden die Molmassen aller Copolymere reduziert. Von 200°C bis 215°C werden die Copolymere bei höherer Temperatur stärker abgebaut. S1 und S2 werden bei 215°C und 220°C gleich stark abgebaut. S3 wird bei 220°C scheinbar weniger stark als bei 215°C abgebaut. Ursache hierfür könnten unterschiedliche Verweilzeiten der Copolymere unter hohen Temperaturen sein.

Die Änderung der Dispersität sieht kompliziert als die M_p aus. D von S1 steigt zuerst bis 211°C an und sinkt danach wieder ab. D von S2 sinkt mit erhöhter Temperatur stetig ab. D von S3 nimmt auch mit erhöhter Temperatur ab, aber die Absenkung ist weniger stark als von S2. Dies lässt sich durch die Abbaustärke der längeren und kürzeren Polymerketten erklären. Das originale S1 hat eine Molmassenverteilung zwischen $\log M$ von 4 und 6 (Abb. 88). Nach der rheologischen Messungen entstehen kürzere Polymerketten bei $\log M$ von 3 bis 4. Wenn das $\log M$ auf 3 reduziert wird, verlangsamt sich der thermische Abbau der Ketten. Bei 200°C und 211°C entstehen zwar viele kürzere Ketten, aber es bleiben immer noch längere Ketten über, wodurch die MWDs verbreitert wird. Wird die Temperatur erhöht, bauen sich die längeren Ketten stärker ab, sodass die D wieder abnimmt. Bei Molmassenverteilungen des Ausgangsmaterials von S2 und S3 gibt es schon kurze Ketten bei $\log M$ von 3. Bei höherer Temperatur werden mehr längere Ketten reduziert, deshalb werden die Verteilungen schmaler.

4.5.6 Fazit

Die Ph_2BiBr -katalysierte Copolymerisation von Diglycolid und Dilactid läuft im Gegensatz von Diglycolid mit ϵ -Caprolacton homogen. Da sich die Strukturen von Diglycolid und Dilactid miteinander ähneln und die Polymerisationsgeschwindigkeiten auch nicht sehr unterschiedlich sind.

Doch polymerisiert Diglycolid schneller als Dilactid, deshalb wird in gleicher Reaktionszeit mit höherem Ansatz von Diglycolid mehr Produkt erhalten. Höhere Temperatur liefert auch höheren Umsatz. Jedoch findet thermischer Abbau bei höherer Temperatur (140°C) und f_{GL} (0.9) während der Reaktion statt,

wodurch die Molmasse reduziert wird. Im Copolymer befindet sich stets mehr Diglycolid als im Ansatz. Wird die α_{Kat} erhöht, erreichen die Polymerisationen ebenfalls höheren Umsatz. Alle PLGA-Proben lösen sich je nach dem Diglycolid-Gehalt in Chloroform oder Trifluoressigsäure, während das Homopolymer von Diglycolid nur in HFIP löslich ist. Bei gleichem Ansatzverhältnis enthält das Copolymer bei niedrigem Umsatz einen hohen Diglycolid-Gehalt. Mit erhöhtem Umsatz nähert sich die Zusammensetzung des Copolymers an den Ansatz an.

Bei Reaktionen von 10 min nimmt die Molmasse der Copolymere mit erhöhtem Ansatzverhältnis von Diglycolid zu. Aber bei 30 min ist bei höherem Ansatz von Diglycolid die Molmasse trotz des hohen Umsatzes niedriger. Es könnte auf verstärkte Umesterung und thermischen Abbau bei längerer Reaktionszeit zurückzuführen sein. Je nach dem Ansatzverhältnisses von Diglycolid und der Reaktionszeit ist der Einfluss von Temperatur auf die Molmasse unterschiedlich. Bei 10 min wird eine höhere Molmasse bei höherer Temperatur erhalten. Bei 30 min ist die Molmasse bei höherer Temperatur mit kleinerem Ansatz von Diglycolid ebenfalls höher aber mit höherem Ansatz von Diglycolid niedriger. Eine Erhöhung von α_{Kat} bringt eine höhere Molmasse.

Für PLGA mit hohem Diglycolid-Gehalt ab 85% wird bei der DSC-Messung ein Schmelzpeak detektiert. Je mehr Diglycolid die Copolymere enthalten, desto stärker ist der Schmelzpeak und höher die Schmelztemperatur. Die PLGA mit dem Diglycolid-Gehalt unter 85% besitzen nur eine T_g und sind daher amorph. Die T_g erhöht sich mit steigendem Dilactid-Gehalt im Copolymer. Bei TGA-Messungen ist zu erkennen, dass das thermische Zersetzungsverhalten von PLGA nicht von der Zusammensetzung und Molmasse abhängig ist.

Bei rheologischen Messungen ist zu erkennen, dass die Änderung der Viskosität von Copolymeren mit der Temperatur von der Kristallinität des Materials abhängig ist. Ein semikristallines Copolymer besitzt eine hohe Viskosität bei einsetzendem Schmelzen. Im vollständig geschmolzenen Zustand bei höheren Temperaturen ist die Viskosität niedriger aber bleibt einigermaßen konstant. Im Gegensatz dazu sinkt die Viskosität eines amorphen Materials mit steigender Temperatur stetig ab. Für Copolymere mit

ähnlicher Zusammen-setzung ist die Viskosität mit höherer Molmasse größer. Während der Messungen werden die Copolymere wegen der hohen Temperatur thermisch abgebaut.

4.6 Ringöffnende Polymerisation von Dilactid mittels DBU

Neben metallorganischen Verbindungen kann die ROP von metallfreien niedermolekularen Organoverbindungen katalysiert werden. Ein weiterer Vorteil sind die deutlich niedrigeren Reaktionstemperaturen. In dieser Arbeit wird DBU als Katalysator und TEG als Coinitiator für ROP von DL-Dilactid verwendet. Ohne TEG konnte kein Polymer erhalten werden. Die Synthesen werden nach Kapitel 3.2.2 unter Variation von Lösungsmitteln, Temperaturen, Katalysatorkonzentration (c_{Kat}) und Coinitiatorkonzentration (c_{Ini}) durchgeführt. Die Ergebnisse in diesem Kapitel werden im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau Cecilia Oluwandunsin Akintayo erhalten. Die Daten werden ausführlich dargestellt, da sie zum Vergleich für die Ergebnisse zur Blockcopolymereisation in Kapitel 4.7 benötigt werden. Außerdem basiert die Wahl der Reaktionsbedingungen für die Blockcopolymersynthese auf diesen Daten.

4.6.1 Einfluss von Trockenheit des Lösungsmittels

Die Polymerisation wurde jeweils in kommerziell erhaltenem THF und nach Kapitel 3.1.4 getrocknetem THF durchgeführt. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur mit c_{Kat} von 1 Gew% und c_{Ini} von 2 Gew% für 120 min durchgeführt. In Tab. 39 werden die Ergebnisse vom Umsatz, M_n , M_p und D zusammengefasst. Die MWDs werden in Abb. 93 dargestellt.

Tab. 39: Ergebnisse der ROP von Dilactid in ungetrocknetem und getrocknetem THF

THF	$U / \%$	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
Original	14	9.04	9.60	1.06
getrocknet	60	18.0	18.8	1.07

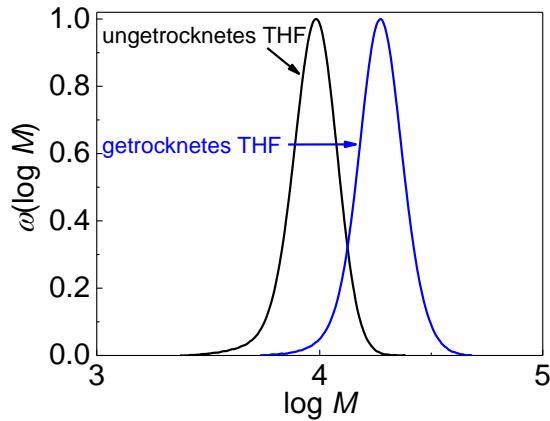


Abb. 93: MWDs von PDLLA aus Reaktionen in ungetrocknetem und getrocknetem THF

Es wird ein deutlicher Einfluss der Trockenheit des Lösungsmittels auf die Polymerisation gefunden. Nach der Entfernung der Wasserspuren wird der Umsatz auf das Vierfache erhöht und M_n wird verdoppelt. Die Erhöhung von D ist geringfügig. Die MWDs sind beide monomodal.

Die thermischen Eigenschaften der Polymere werden in Abb. 94 verglichen.

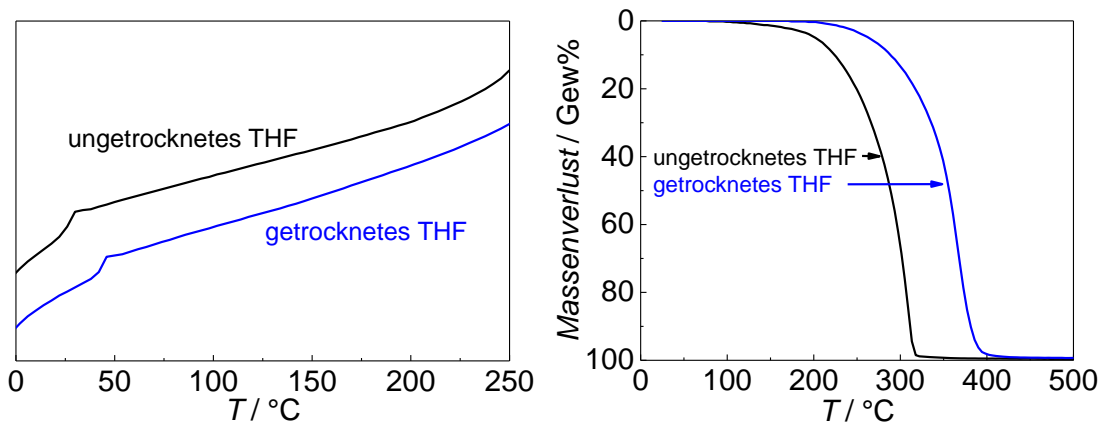


Abb. 94: DSC-Messkurven (links) und thermisches Abbauverhalten in TGA (rechts) von PDLLA aus Reaktionen in ungetrocknetem und getrocknetem THF

Wie erwartet gibt es keinen Schmelzpeak bei DSC-Messungen, da das Produkt amorph ist. T_g von PDLLA aus Reaktion mit ungetrocknetem THF ist höher und der thermische Abbau wird zu höheren Temperaturen verschoben.

Für weitere Reaktionen wurde immer getrocknetes Lösungsmittel verwendet.

4.6.2 Reaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die Reaktionen wurden jeweils in THF und Chloroform bei Raumtemperatur mit α_{Kat} von 1 Gew% und α_{ini} von 2 Gew% für 60 min durchgeführt. In Tab. 40 werden die Ergebnisse vom Umsatz, M_n , M_p und D zusammengefasst. Die MWDs werden in Abb. 95 dargestellt.

Tab. 40: Ergebnisse der ROP von Dilactid in THF und Chloroform

Lösungsmittel	$U / \%$	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
THF	64	16.7	17.3	1.05
Chloroform	15	7.90	15.1	1.57

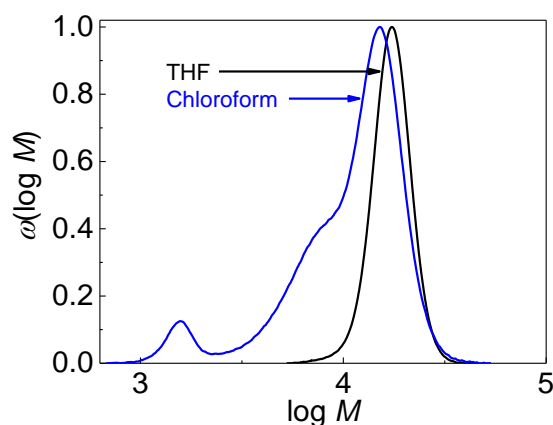


Abb. 95: MWDs von PLA aus Reaktionen in THF und Chloroform

Es ist zu erkennen, dass in THF viel mehr Produkt mit höherer Molmasse erhalten wird. Die MWD von PDLLA aus Chloroform ist multimodal, womit D größer ist als für PDLLA aus Reaktion in THF. Es ist darauf hinzuweisen, dass in einem polaren Lösungsmittel die ROP von Dilactid mit DBU besser läuft. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Aktivierung von DBU in einem polaren Lösungsmittel verbessert wird.^[52]

Die thermischen Eigenschaften der Polymere werden in Abb. 96 verglichen.

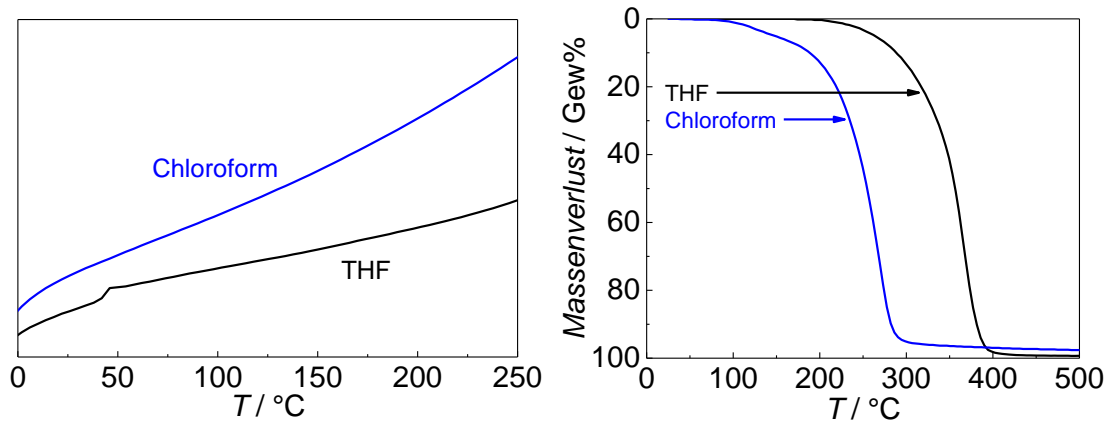


Abb. 96: DSC-Messkurven (links) und thermisches Abbauverhalten in TGA (rechts) von PLA aus Reaktionen in THF und Chloroform

Es ist zu sehen, dass in DSC-Messung eine T_g bei ca. 45°C bei PDLLA aus THF auftritt, während bei PDLLA aus Chloroform keine T_g gemessen wird. Der thermische Abbau von PLA aus Chloroform fängt bei ca. 100°C an und ist bei 300°C vollständig. PDLLA aus THF ist thermisch beständiger. Der thermische Abbau findet zwischen 210°C und 400°C statt.

Für weitere Reaktionen wurde immer getrocknetes THF verwendet.

4.6.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionen wurden jeweils bei Raumtemperatur (RT), 0°C und -10°C mit α_{Kat} von 1 Gew% und α_{Ini} von 2 Gew% für 30 min bis 360 min durchgeführt. In Tab. 41 werden die Ergebnisse für Umsatz, M_n , M_p und D zusammengefasst.

Tab. 41: Ergebnisse der ROP von Dilactid bei Raumtemperatur, 0°C und -10°C

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
RT	30	62	16.9	17.6	1.05
	60	64	16.7	17.3	1.05
	120	60	18.0	18.8	1.07
	180	44	18.2	18.9	1.11
	360	53	18.1	19.3	1.17
0	30	58	15.6	16.1	1.05
	60	74	14.7	15.3	1.05
	120	78	16.8	18.4	1.09
	180	81	19.5	20.6	1.10
	360	78	19.9	21.6	1.16

Tab. 41: Fortsetzung

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
-10	30	64	15.1	15.8	1.05
	60	78	16.8	18.0	1.07
	120	85	18.8	20.4	1.08
	180	82	18.1	19.4	1.07
	360	85	16.9	19.6	1.13

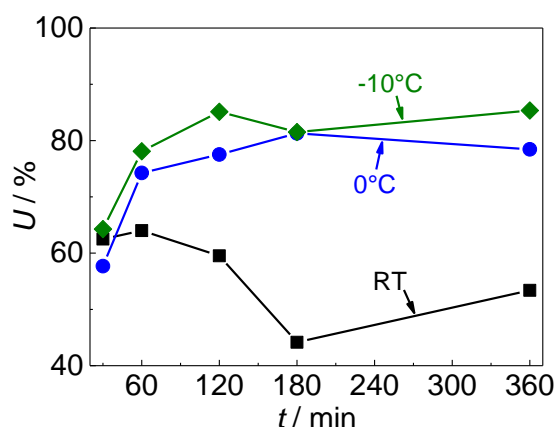
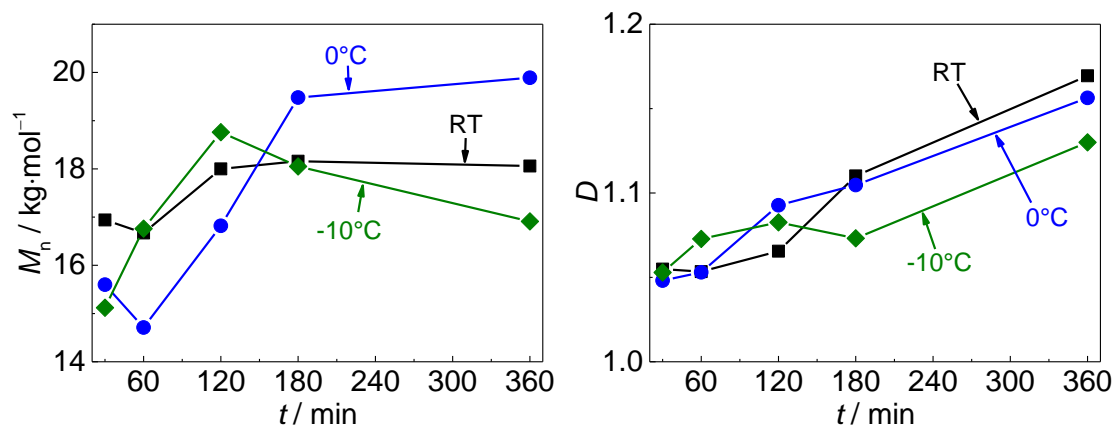


Abb. 97: Umsätze von ROP des Dilactids bei Raumtemperatur, 0°C und -10°C

In Abb. 97 ist zu sehen, dass bei niedrigerer Temperatur höhere Umsätze erhalten werden. Der höchste Umsatz von 85% wird bei -10°C von Reaktion erreicht. Bei 0°C werden etwa 80% Umsatz erreicht. Im Gegensatz dazu erreicht der Umsatz bei Raumtemperatur maximal 64% und sinkt nach 60 min ab. Dies kann auf die Umesterung zurückgeführt werden. Die Ergebnisse bekräftigen die Annahme, dass eine Erhöhung der Temperatur die Umesterung verstärkt.

Änderungen von M_n und D mit Temperatur und Reaktionszeit werden in Abb. 98 dargestellt.

Abb. 98: M_n (links) und D (rechts) von ROP des Dilactids bei Raumtemperatur, 0°C und -10°C

In Abb. 98 ist zu erkennen, dass M_n bei 0°C den höchsten Wert erreicht. Nach 180 min beträgt M_n 19.5 kg·mol⁻¹ beim Umsatz von 81%. Nach 360 min steigt M_n nur geringfügig an. Bei den anderen Temperaturen sind die M_n Werte etwas geringer, wobei kein eindeutiger Trend mit der Reaktionszeit beobachtet wird. Für D wird eine geringfügige Zunahme mit der Zeit bei allen Temperaturen erkannt. Da die Reaktionen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden, findet hierbei kein thermischer Abbau statt.

4.6.4 Einfluss der Coinitiatorkonzentration

Die Polymerisationen wurden bei 0°C ebenfalls für 30 min bis 360 min durchgeführt. Hierbei blieb α_{Kat} bei 1 Gew% unverändert. Bei einer Reduzierung von α_{Ini} auf 1 Gew% wurde kein Polymer erhalten. Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass es keine ausreichende Zahl an freien OH-Gruppen gibt, da die OH-Gruppen von TEG mit THF Wasserstoffbrücken bilden können.

Deshalb wurde α_{Ini} von 2 Gew% auf 3 Gew% erhöht. In Tab. 42 werden die Ergebnisse vom Umsatz, M_n , M_p und D zusammengefasst.

Tab. 42: Ergebnisse der ROP von Dilactid bei 0°C mit α_{Kat} von 1 Gew% und variiertes α_{Ini}

$\alpha_{\text{Ini}} / \text{Gew\%}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
2	30	58	15.6	16.1	1.05
	60	74	14.7	15.3	1.05
	120	78	16.8	18.4	1.09
	180	81	19.5	20.6	1.10
	360	78	19.9	21.6	1.16
3	30	68	13.1	13.8	1,06
	60	78	16.5	17.4	1,07
	120	64	18.9	22.6	1,12
	180	37	7.84	8.2	1,09
	360	29	8.23	8.8	1,11

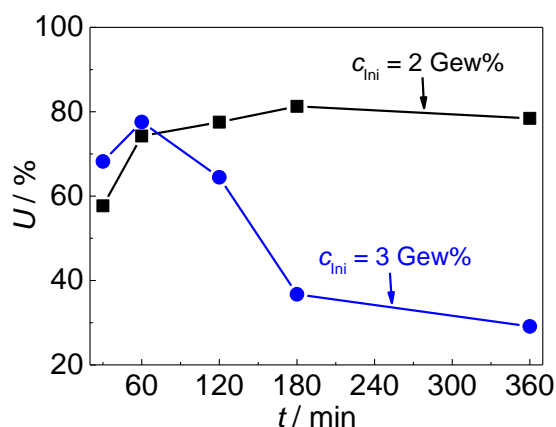


Abb. 99: Umsätze von ROP des Dilactids bei 0°C mit c_{Kat} von 1 Gew% und variierter c_{ini}

Es zeigt sich, dass bis 60 min höherer Umsatz mit vermehrter c_{ini} erhalten wird. Damit kann man annehmen, dass eine Erhöhung von c_{ini} die Polymerisation beschleunigen kann, da die Konzentration von den OH-Gruppen erhöht wird. Jedoch sinkt der Umsatz nach 60 min bei c_{ini} von 3 Gew% bis zu 30% stark ab, während der Umsatz bei 2 Gew% bis 180 min noch ansteigt und nach 360 min der Umsatz von 78% erreicht werden kann. Die Ursache könnte daran liegen, dass bei erhöhter c_{ini} nicht nur die Polymerisation sondern auch die Umesterung beschleunigt wird. Nach dem Erreichen des höchsten Umsatzes wird der Umsatz durch verstärkte Umesterung deutlich reduziert.

M_n und D der erhaltenen Polymere werden in Abb. 100 dargestellt. In Abb. 101 werden die entsprechenden MWDs dargestellt.

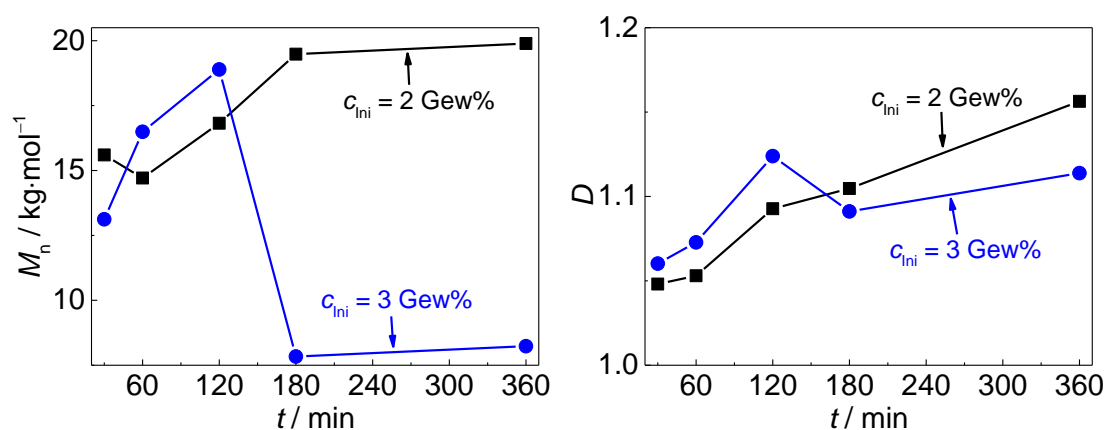


Abb. 100: M_n (links) und D (rechts) von ROP des Dilactids bei 0°C mit c_{Kat} von 1 Gew% und variierter c_{ini}

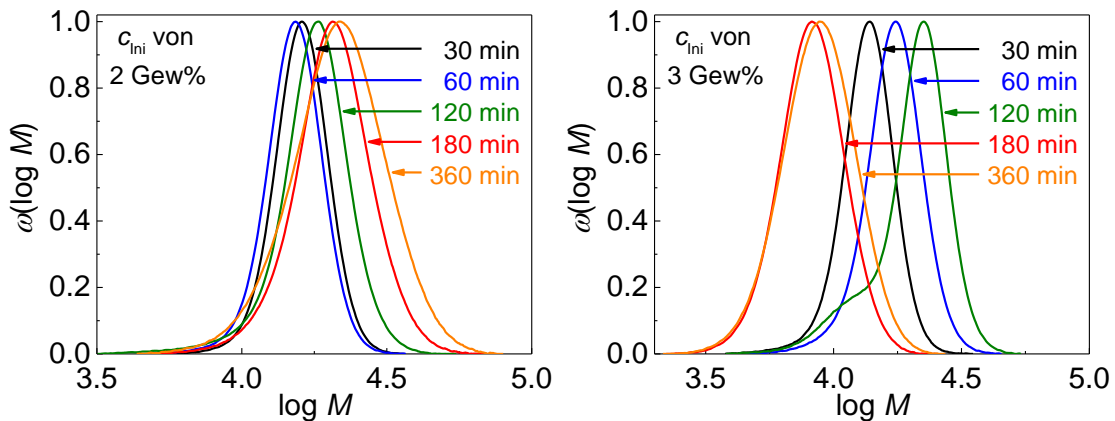


Abb. 101: MWDs von PLA aus Reaktionen mit c_{ini} von 2 Gew% (links) und 3 Gew% (rechts)

In Abb. 100 ist zu sehen, dass bei c_{ini} von 2 Gew% M_n bis zu einer Reaktionszeit von 180 min ansteigt. Die Absenkung von M_n bei 60 min könnte als Abweichung bei experimenteller Durchführung und der GPC-Messung angesehen werden. Bei Reaktion von 360 min ist keine signifikante Zunahme von M_n zu beobachten. Die entsprechenden MWDs (Abb. 101 links) sind alle monomodal und D der Polymere steigt marginal mit der Reaktionszeit an.

Wird c_{ini} auf 3 Gew% erhöht, nimmt M_n bis 120 min zu. D ist bei 120 min mit 1.16 am höchsten. Dies wird von der Schulter der entsprechenden MWD widerspiegelt. Es ist zu vermuten, dass bei einer Reaktionszeit von 120 min die Polymerketten zwar weiter wachsen aber gleichzeitig auch teilweise durch Umesterung verkürzt werden. Nach 120 min findet eine starke Reduzierung von M_n statt. Die MWDs von Polymeren aus Reaktionen von 180 min und 360 min liegen deutlich im niedermolekularen Bereich. D verringert sich geringfügig und kann ebenfalls auf die Umesterung zurückgeführt werden.

4.6.5 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Die Polymerisationen wurden ebenfalls bei 0°C für 30 min bis 360 min durchgeführt. Hierbei blieb c_{ini} bei 2 Gew% und c_{Kat} wurde von 1 Gew% auf 2 Gew% erhöht. In Tab. 43 werden die Ergebnisse für Umsatz, M_n , M_p und D zusammengefasst.

Tab. 43: Ergebnisse der ROP von Dilactid bei 0°C mit α_{ini} von 2 Gew% und variiertes α_{Kat}

$\alpha_{\text{Kat}} / \text{Gew\%}$	t / min	$U / \%$	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
1	30	58	15.6	16.1	1.05
	60	74	14.7	15.3	1.05
	120	78	16.8	18.4	1.09
	180	81	19.5	20.6	1.10
	360	78	19.9	21.6	1.16
2	30	57	16.2	16.8	1.06
	60	59	16.4	17.1	1.06
	120	73	17.0	18.1	1.09
	180	74	18.2	20.2	1.13
	360	69	18.9	20.1	1.17

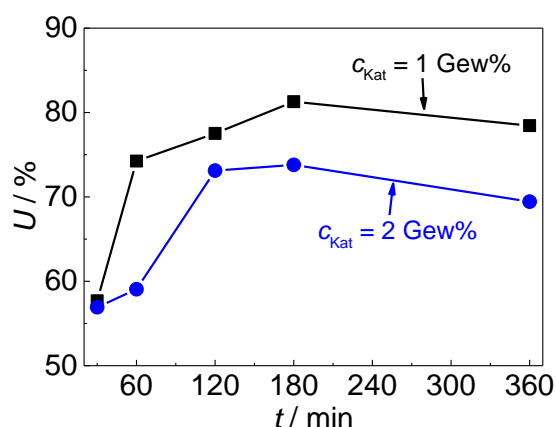


Abb. 102: Umsätze von ROP des Dilactids bei 0°C mit α_{ini} von 2 Gew% und variiertes α_{Kat}

Es ist bemerkenswert, dass der Umsatz bei einer Erhöhung von α_{Kat} reduziert wird. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Konzentration von aktiven Zentren bei ungeänderter α_{ini} gleich gehalten wird, womit die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht erhöht wird. Aber die Umesterung wird durch erhöhte α_{Kat} verstärkt, womit der Umsatz abnimmt. Bei einer Reaktionszeit von 360 min sinkt der Umsatz bei allen α_{Kat} wegen der Umesterung ab. Außerdem könnte die Trockenheit von THF die Polymerisation beeinflussen.

Änderungen von M_n und D mit α_{Kat} und Reaktionszeit werden in Abb. 103 dargestellt.

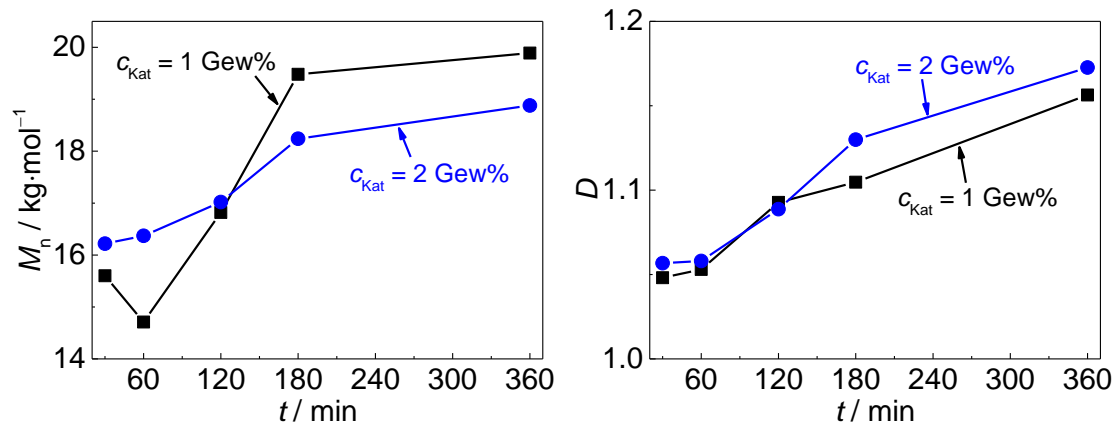


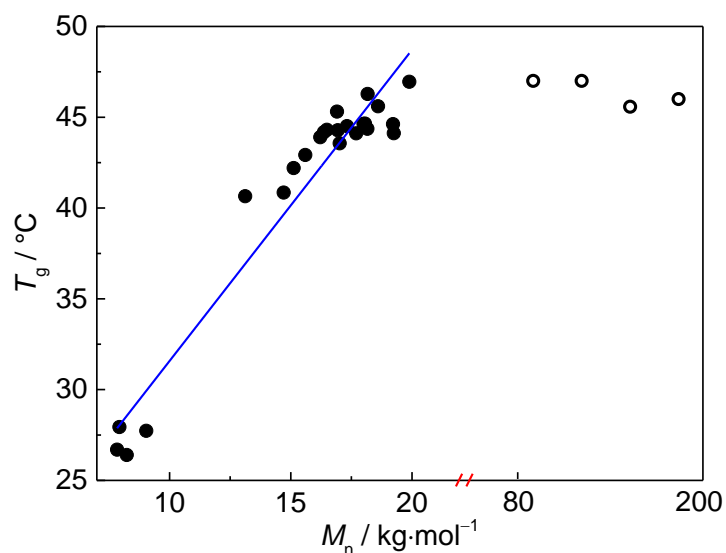
Abb. 103: M_n (links) und D (rechts) von ROP des Dilactids bei 0°C mit c_{Ini} von 2 Gew% und variiertem c_{Kat}

In Abb. 103 ist zu erkennen, dass M_n mit der Reaktionszeit leicht ansteigt. Für 2 Gew% Katalysator ist der Anstieg stetig. Für 1 Gew% schwankt er etwas. D nimmt mit der Reaktionszeit marginal zu. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss von c_{Kat} auf M_n und D nur sehr gering ist.

4.6.6 Thermische Eigenschaften von mit DBU hergestellten Polylactid

Die mit DBU hergestellten PDLLA wurden mittels DSC analysiert. Es wurde der Einfluss von M_n auf die thermischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden PLA-Proben mit verschiedenen M_n gewählt.

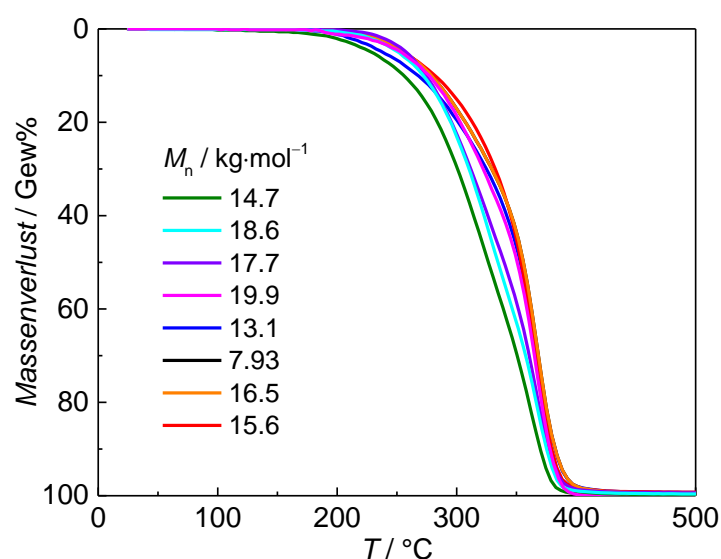
Wie erwartet tritt kein T_m bei den DSC-Messungen auf. Die Abhängigkeit von T_g von M_n wird in Abb. 104 dargestellt. Zusätzlich werden Daten aus Kapitel 4.3 für PDLLA höherer Molmasse (öffnende Symbol) gezeigt.

Abb. 104: Abhängigkeit von T_g von M_n des Polylactids

Es ist eine klare Steigerung von T_g mit zunehmenden M_n bis etwa $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu erkennen. T_g liegt hier zwischen 26°C und 47°C . Für die höheren Molmassen ist keine systematische Variation von T_g mit der Molmasse sichtbar.

4.6.7 Thermische Zersetzungsverhalten von mit DBU hergestellten Polylactid

Das thermische Zersetzungsverhalten von PDLLA unterschiedlicher Molmasse wurde mittels TGA analysiert. Die thermischen Abbaukurven werden in Abb. 105 dargestellt.

Abb. 105: thermische Abbaukurven von PDLLA mit verschiedenen M_n

Der thermische Abbau von PDLLA fängt bei ca. 200°C an und ist bei 400°C vollständig. Es ist keine Abhängigkeit des thermischen Abbaus von M_n zu erkennen.

4.6.8 Fazit

Die Lösungspolymerisation von Dilactid mit DBU wird von Lösungsmitteln und deren Trockenheit signifikant beeinflusst. Ein trockenes und polares Lösungsmittel wie z. B. THF ist dafür vorteilhaft.

Die Reaktionstemperatur ist auch ein wichtiger Einflussfaktor. Die Polymerisation kann bei Raumtemperatur ablaufen. Bei einer Abkühlung zu 0°C bzw. -10°C können deutlich bessere Umsätze und M_n erhalten werden. Eine Änderung von α_{ini} und α_{kat} kann ebenfalls die Polymerisation beeinflussen. Ohne Coinitiator oder bei zu geringer Zugabe von Coinitiator kann die Polymerisation nicht ablaufen. Die Mindesteinsätze von α_{ini} und α_{kat} sind jeweils 2 Gew% und 1 Gew% bezogen auf Dilactid. Eine Erhöhung von α_{ini} und α_{kat} kann die Umesterung verstärken, womit der Umsatz und M_n reduziert werden. Der höchste Umsatz wird bei -10°C und 120 min mit 85% erhalten. Jedoch erreicht M_n bei 0°C nach 180 min den höchsten Wert von 20 kg·mol⁻¹. D aller in THF hergestellten Proben liegt zwischen 1.05 und 1.17 und nimmt mit der Reaktionszeit nur marginal zu.

T_g von PDLLA steigt im niedermolekularen Bereich mit zunehmendem M_n an. Ab etwa 20 kg·mol⁻¹ ist T_g nicht mehr abhängig von M_n . Der thermische Abbau hängt nicht von M_n ab.

4.7 Blockcopolymer von PGA-PDLLA-PGA

Neben statistischen Copolymeren können auch Blockcopolymere aus zwei Monomeren hergestellt werden. In diesem Kapitel wird ein Blockcopolymer von PGA-PDLLA-PGA diskutiert. Das Blockcopolymer wurde in zwei Stufen hergestellt. Zuerst wurde PDLLA mit TEG als Coinitiator jeweils mit Ph_2BiBr nach Kapitel 3.2.1.2 und mit DBU nach Kapitel 3.2.2 hergestellt. Anhand der Mechanismen in Kapitel 2.3 besitzt PDLLA an beiden Kettenenden jeweils eine OH-Gruppe. Danach wird das hergestellte PDLLA als makromolekularer Coinitiator in ROP von Diglycolid eingesetzt. Deswegen kann die Einsatzkonzentration von PDLLA auch mit c_{ini} bezeichnet werden. Als Katalysator dienen ebenfalls Ph_2BiBr und DBU. Die Polymerisation wurde nach Kapitel 3.2.4 durchgeführt. Das Kettenwachstum findet dann an den Enden von PDLLA statt, wodurch Blockcopolymer erhalten wird.

4.7.1 Blockcopolymer aus mit Ph_2BiBr synthetisierten PDLLA und Diglycolid mit Ph_2BiBr

Die verwendete PDLLA wurden mit 0.5 Gew% von Ph_2BiBr und 0.5 Gew% TEG bei 130°C jeweils für Reaktionszeiten von 20 min und 40 min in Masse hergestellt. In Tab. 44 werden M_n , M_p und D von den erhaltenen PDLLA zusammengefasst. In den folgenden Diskussionen werden sie als PLA1 und PLA2 bezeichnet.

Tab. 44: M_n , M_p und D von verwendeten PDLLA

	$M_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
PLA1	49.1	52.6	1.09
PLA2	68.8	79.2	1.23

Die Copolymerisationen wurden mit konstantem Einsatz von Diglycolid von 500 mg und 0.5 Gew% Ph_2BiBr bezogen auf Diglycolid (entspricht c_{Kat} von 0.13 mol%) bei 130°C für 10 min nach Kapitel 3.2.4.1 durchgeführt. Der Einsatz

von PDLLA wurde von 100 mg bis 500 mg variiert. Durch Gleichung 7 wird der Einsatz von PDLLA in c_{Ini} (mol%) umgerechnet.

$$c_{\text{Ini}}(\text{mol}\%) = \frac{n_{\text{PDLLA}}}{n_{\text{LA}}} = \frac{m_{\text{PDLLA}}}{n_{\text{LA}} \cdot M_{\text{n,PDLLA}}} \quad (7)$$

Die Zusammensetzungen der Copolymere wurden durch den Elementaranalysen bestimmt.

Bei Einsatz von 200 mg PDLLA (entspricht c_{Ini} von 0.09 mol% für PLA1 und 0.07 mol% für PLA2) waren die Produkt uneinheitlich und bestanden aus zwei Fraktionen. Ein Teil ist ein weißes Pulver und der Andere gummiartig. Die Daten von den Fraktionen werden in Tab. 45 zusammengefasst. Die entsprechenden MWDs werden in Abb. 106 dargestellt.

Tab. 45: M_n , M_p , D und F_{GL} von Produkten mit zwei Fraktionen

	$U / \%$	Fraktion	F_{GL}	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
PLA1	50	Pulver	1.00	31.3	32.9	1.31
		Gummi	0.42	65.8	72.7	1.31
PLA2	45	Pulver	0.81	23.8	23.1	1.14
		Gummi	0.35	65.5	108	1.50

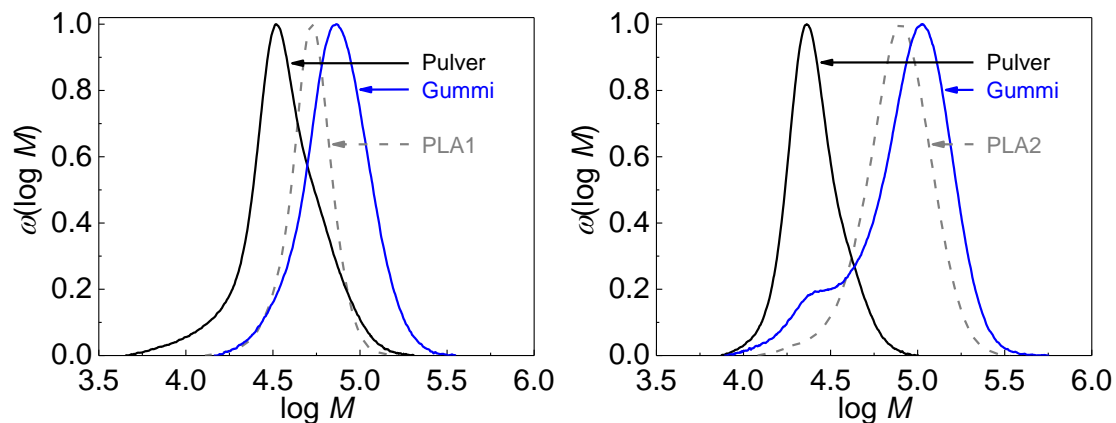


Abb. 106: MWDs der pulvrigen und gummiartigen Fraktionen von Produkten mit PLA1 (links) und PLA2 (rechts)

Da die beiden Fraktionen nach der Extraktion nicht vollständig voneinander getrennt werden können, wird nur der gesamte Umsatz betrachtet. Aus der Reaktion mit PLA1 wird mehr Produkt erhalten. Es könnte auf die sterische Hinderung der Moleküle zurückzuführen sein. Da PLA1 kürzere Ketten mit niedrigerer Molmasse besitzt, ist daher die sterische Hinderung auch kleiner. Außerdem sind alle Ausgangsstoffe Feststoffe. Die Reaktionsmischung könnte

trotz Schütteln vor und während der Reaktion nicht gleichmäßig sein. Während der Reaktion ist Diglycolid geschmolzen.

Bei der Zusammensetzung ist offensichtlich, dass der Pulveranteil des Produkts mit PLA1 Homopolymer von Diglycolid ist. Der Pulveranteil des Produkts mit PLA2 enthält 19% Dilactid. Die Molmasse dieser Fraktion ist niedriger als PLA2. In der Fraktion kann es kein reines PDLLA ergeben, da PDLLA im Extraktionsmittel Ethylacetat gut löslich ist und nach der Extraktion vollständig entfernt werden kann. Wahrscheinlich besteht diese Fraktion aus einer Mischung von reinem PGA und Blockcopolymer.

Die Gummianteile von beiden Produkten enthalten weniger Diglycolid als die Pulveranteile. Bei auf PLA1 basierendem Gummianteil sind sowohl M_n und M_p als auch D höher als für PLA1. Bei der Gummifraktion aus PLA2 ist M_n kleiner als PLA2, aber M_p und D nehmen dagegen zu. Bei der entsprechenden MWD ist eine Schulter im niedermolekularen Bereich vorhanden, welche die Abnahme von M_n verursacht. Es ist eine klare Verschiebung der WMDs im Vergleich zu PDLLA zu erkennen. Daraus kann man schließen, dass es sich beim Gummianteil um das Blockcopolymer handelt.

Werden die Gummianteile miteinander verglichen, enthält das Copolymer aus PLA1 mehr Diglycolid. Die Verschiebung der MWD im Vergleich zu PDLLA ist beim Produkt aus PLA1 deutlicher. Die Schulter beim Produkt aus PLA2 kann verschiedene Ursachen haben. Zuerst könnte die Copolymerisation bevorzugt mit den kürzeren Ketten von PLA2 wegen der kleineren sterischen Hinderung stattfinden, sodass das Kettenwachstum im niedermolekularen Bereich stärker ist. Zweites könnte es möglich sein, dass teilweise Diglycolid-Homopolymer entsteht. Außerdem könnte thermischer Abbau während der Reaktion stattfinden.

Nun werden die thermischen Eigenschaften der unterschiedlichen Fraktionen verglichen. In Tab. 46 werden T_g , T_m und ΔH_m der Fraktionen aus jeweils 1. und 2. Aufheizkurve der DSC-Messungen zusammengefasst. In Abb. 107 und 108 werden die DSC-Diagrammen von pulvrigen und gummiartigen Anteilen der Produkte jeweils aus PLA1 und PLA2 dargestellt.

Tab. 46: T_g , T_m und ΔH_m der Fraktionen aus jeweils 1. und 2. Aufheizen der DSC-Messungen

		1. Aufheizen		2. Aufheizen		
	Fraktion	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PLA1	Pulver	223	100	–	218	70.1
	Gummi	222	39.7	43	200	3.66
PLA2	Pulver	222	92.4	–	215	63.5
	Gummi	221	29.4	44	–	–

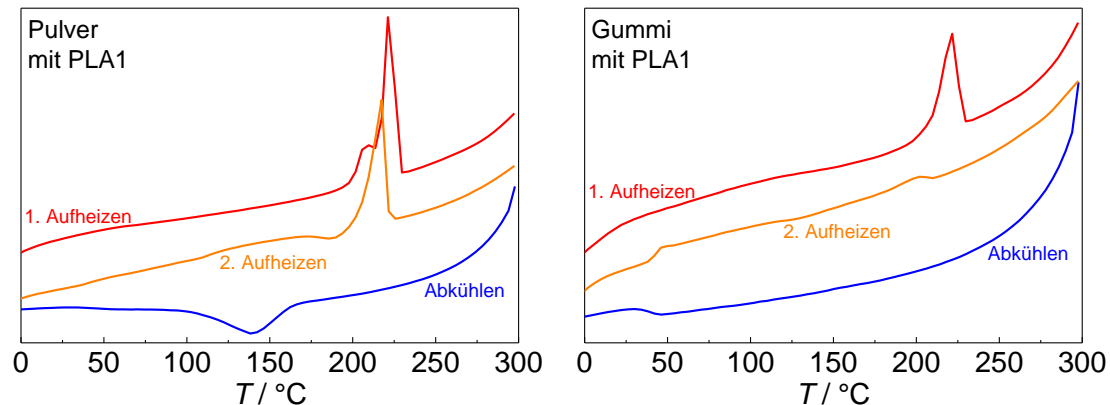


Abb. 107: DSC-Messdiagramme von pulvrigen (links) und gummiartigen (rechts) Anteilen des Produkts aus PLA1

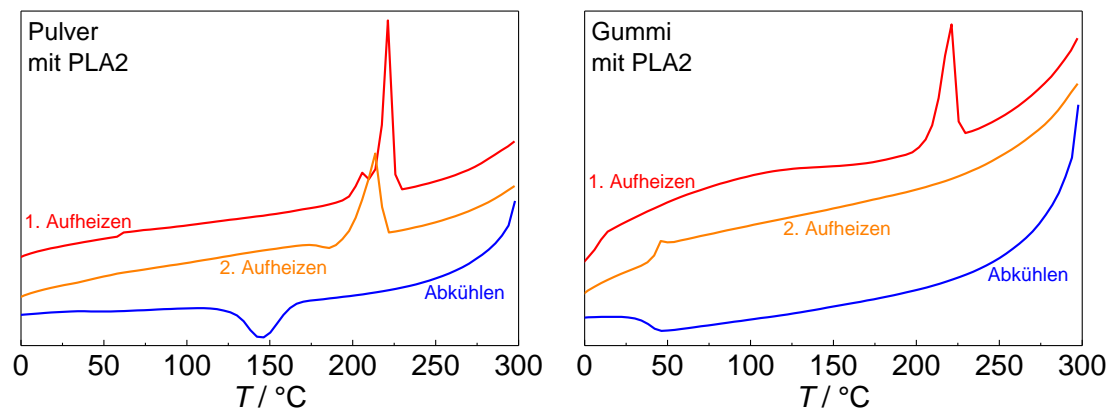


Abb. 108: DSC-Messdiagramme von pulvrigen (links) und gummiartigen (rechts) Anteilen des Produkts aus PLA2

Zuerst werden die Pulver- und Gummi-Fraktion verglichen. Beim Pulveranteil treten Schmelzpeaks bei den 1. und 2. Aufheizcyclen auf. Der Glasübergang ist gringfügig zu erkennen. Bei den Abkühlkurven gibt es einen Erstarrungspeak. Im Gegensatz dazu ist für den Gummianteil nur beim 1. Aufheizen ein deutlicher Schmelzpeak zu sehen. Beim 2. Aufheizen wird der Schmelzpeak beim Produkt aus PLA1 sehr schwach, und beim Produkt aus PLA2 verschwindet er sogar vollständig. Der Glasübergang wird aber deutlicher. Beim Abkühlen tritt auch kein Erstarrungspeak auf.

Die Abschwächung bzw. das Verschwinden vom Schmelzpeak lässt sich durch die Änderung der Kristallinität der Copolymere erklären. Das Blockcopolymer besteht aus drei Blöcken. Zwei davon sind PGA-Ketten und dazwischen befindet sich eine PDLLA-Kette. Da das Homopolymer von Diglycolid semikristallin und das von DL-Dilactid amorph ist, ist die Kristallinität des Blockcopolymers ausschließlich vom PGA-Anteil bestimmt. Im ursprünglichen Copolymer kristallisiert der PGA-Anteil teilweise. Deshalb findet sich beim 1. Aufheizen ein Schmelzpeak. In der Schmelze werden die Kettenanteile von PGA und PDLLA gemischt und zusammen geknäuel. Bei der Abkühlung wird die Rekristallisation vom PGA-Kettenanteil durch die amorphen PDLLA-Ketten verhindert, sodass kein Erstarrungspeak auftritt und das Produkt amorph bleibt. Ein amorphes Material besitzt keine T_m . Der schwache Schmelzvorgang beim Gummianteil aus PDLLA kann darauf zurückgeführt werden, dass diese Fraktion mehr PGA-Anteil besitzt, sodass die Rekristallisation nicht völlig verhindert wird.

Werden die Pulveranteile beider Produkte betrachtet, ist dabei kein großer Unterschied zu erkennen. Bei den 1. und 2. Aufheizkurven treten Schmelzpeaks auf. T_m Werte liegen im Bereich der Schmelztemperatur von Homopolyglycolid. Beim 2. Aufheizen sinkt T_m und ΔH_m etwas ab. Es könnte sein, dass die Polymere beim Aufheizen teilweise thermisch abgebaut werden.

Die mittels TGA bestimmten Abbaukurven werden in Abb. 109 dargestellt.

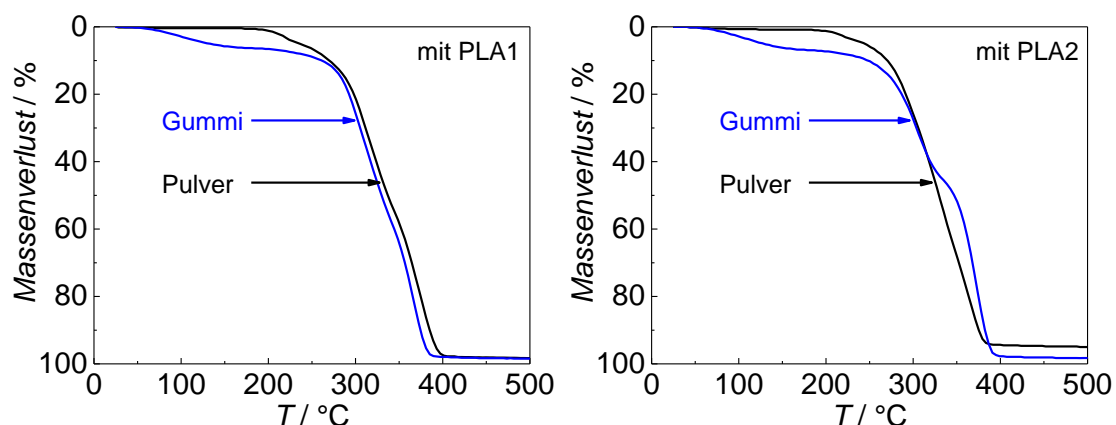


Abb. 109: TGA-Messkurven von pulvrigen und gummiartigen Anteilen des Produkts mit PLA1 (links) und PLA2 (rechts)

Abb. 109 zeigt, dass der Gummianteil bei Temperaturen zwischen 80°C und 200°C ca. 6% vom Gewicht verliert. Es könnte sich um niedermolekulare

amorphe Ketten handeln. 90% des Materials werden zwischen 250°C und 400°C thermisch zersetzt. Der Abbau des Pulveranteils fängt bei 200°C an und ist bei ca. 390°C vollständig. Dies entspricht dem Abbau von PGA.

Nun werden die Reaktionen mit variiertem Einsatz von PDLLA betrachtet. Für die Reaktion mit 200 mg PDLLA wird der gesamte Umsatz betrachtet, da die beiden Fraktionen nicht vollständig voneinander getrennt werden können. Für F_{GL} des Produkts wird der Wert vom Gummianteil genommen, da hiermit die Copolymerprodukte verglichen werden. Der Umsatz und F_{GL} werden in Tab. 47 zusammengefasst.

Tab. 47: Umsatz und F_{GL} von Blockcopolymeren mit variiertem Einsatz von PLA1 und PLA2

	m_{PDLLA} / mg	$c_{ini} / \text{mol}\%$	$U / \%$	F_{GL}
PLA1	100	0.05	66	0.96
	200	0.09	50	0.42*
	300	0.14	27	0.31
	400	0.19	43	0.37
	500	0.24	43	0.29
PLA2	100	0.03	80	0.97
	200	0.07	45	0.35*
	300	0.10	35	0.30
	400	0.13	26	0.30
	500	0.17	13	0.33

* F_{GL} des gummiartigen Anteils verwendet

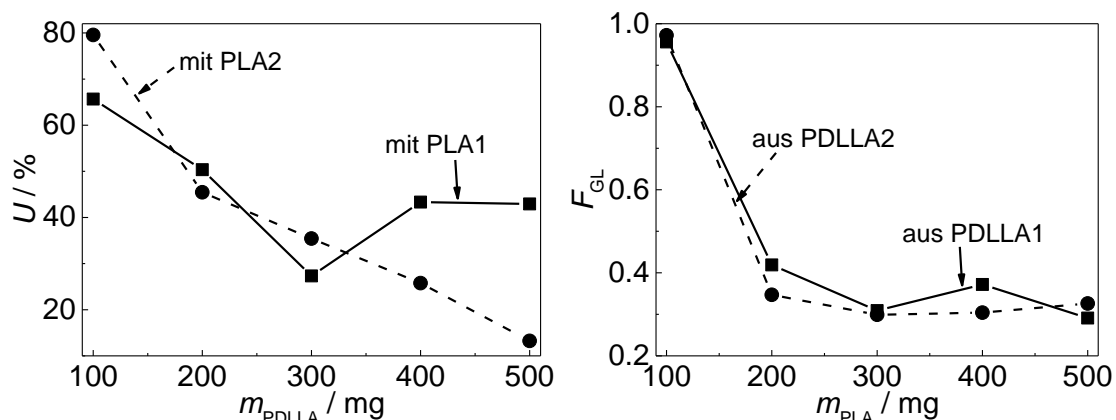


Abb. 110: Umsatz (links) und F_{GL} (rechts) von Blockcopolymeren mit variiertem Einsatz von PLA1 und PLA2

In Abb. 110 ist zu erkennen, dass der Umsatz generell mit erhöhtem Einsatz von PDLLA abnimmt. Die Abnahme ist bei der Reaktion mit PLA2 stärker. Dies

kann auf die sterische Hinderung der Moleküle zurückzuführen sein. Bei mehr Einsatz und längeren Ketten von PDLLA ist die sterische Hinderung größer, womit der Umsatz reduziert wird. Eine Ausnahme ist bei Reaktion mit 300 mg PLA1 zu sehen. Die Ursache könnte sein, dass bei der Reaktion die Ausgangsstoffe nicht genug durchmischt wurden.

Bei der Zusammensetzung der Produkte ist zu sehen, dass bei einem Einsatz von 100 mg PDLLA die Produkte fast vollständig aus Diglycolid bestehen. Es kann angenommen werden, dass nur zu geringem Teil eine Copolymerisation dabei stattgefunden hat und ein großer Anteil der Produkte reines Polyglycolid ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass entsprechende c_{ini} zu niedrig und gleichzeitig die sterische Hinderung von PDLLA sehr groß ist. Die Produkte von anderen Reaktionen enthalten unabhängig vom Einsatz an PDLLA einen ähnlichen Anteil von Polyglycolid.

In Tab. 48 werden M_n , M_p , D und die Änderung von M_n (ΔM_n) und M_p (ΔM_p) der Produkte zusammengefasst.

$$\Delta M_n = M_{n,\text{Copolymer}} - M_{n,\text{verwendete PDLLA}} \quad (8)$$

$$\Delta M_p = M_{p,\text{Copolymer}} - M_{p,\text{verwendete PDLLA}} \quad (9)$$

Es handelt sich dabei nicht um eine absolute Molmassenänderung, da die GPC mit PMMA Standards kalibriert wurde. Aber dies ist eine gute Möglichkeit, Änderungen der Molmassen aufzuzeigen.

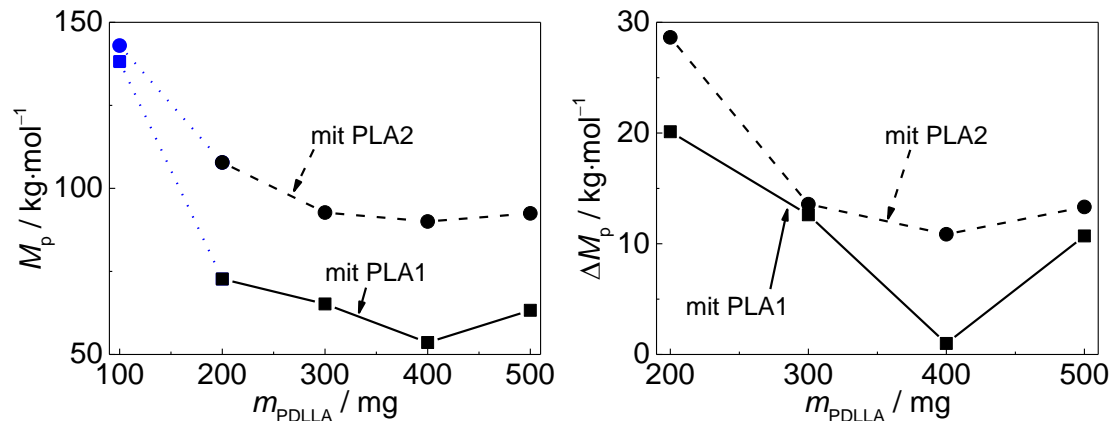
Da wie oben diskutiert aus Reaktionen mit 100 mg PDLLA hauptsächlich Diglycolid-Homopolymer erhalten wird, werden dafür kein ΔM_n und ΔM_p gerechnet.

Tab. 48: M_n , M_p und D der Produkte bzw. Änderung der Molmasse (ΔM_n und ΔM_p)

	m_{PDLLA} mg	c_{ini} mol%	M_n $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_p $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D	ΔM_n $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔM_p $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
PLA1	100	0.05	92.4	138	1.51	–	–
	200	0.09	65.8	72.7	1.31	16.7	20.1
	300	0.14	62.0	65.2	1.09	12.9	12.6
	400	0.19	49.5	53.6	1.11	0.42	1.00
	500	0.24	58.4	63.3	1.11	9.26	10.7

Tab. 48: Fortsetzung

	m_{PDLLA} mg	c_{ini} mol%	M_n $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D	ΔM_n $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔM_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
PLA2	100	0.03	100	143	1.50	–	–
	200	0.07	65.5	108	1.50	-3.29	28.6
	300	0.10	54.1	92.7	1.62	-14.8	13.6
	400	0.13	51.7	90.0	1.62	-17.1	10.9
	500	0.17	31.3	92.5	2.39	-37.6	13.3

Abb. 111: M_p der Produkte (links) und ΔM_p (rechts) im Vergleich zu PDLLA

Es ist zu sehen, dass die Homopolymere die höchsten Molmasse besitzen. Bei allen Copolymeren ist M_p niedriger als Homopolyglycolid. Beim Einsatz von 200 mg PDLLA ist M_p von Copolymeren am höchsten. Beim Einsatz von PLA2 von 300 mg bis 500 mg ist die Änderung von M_p nicht signifikant. Beim PLA1 ist M_p beim Einsatz von 400 mg am niedrigsten. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Ausgangsstoffe nicht genug durchgemischt wurden. Ebenfalls könnte thermischer Abbau während der Reaktion stattgefunden haben.

M_p der auf PLA2 basierten Copolymere ist stets höher als M_p der auf PLA1 basierten Copolymere, da PLA2 selbst eine höhere Molmasse besitzt. Deshalb wird die Änderung der M_p (Abb. 111 rechts) betrachtet. Bei allen Copolymeren ist die Zunahme von M_p zu erkennen. Die Zunahme bei PLA2 ist stärker als bei PLA1, obwohl der Umsatz bei PLA2 niedriger ist. Es könnte auf die entsprechende Kettenanzahl zurückzuführen sein. Bei F_{GL} ist zu sehen, dass die Copolymere aus beiden PDLLA einen ähnlichen Diglycolid-Anteil enthalten. Da PLA2 eine höhere Molmasse besitzt, ergibt sich bei gleichem Einsatz eine geringere Anzahl an Ketten. Dabei wird die gleiche Menge von Diglycolid auf weniger PDLLA-Ketten verteilt, sodass in jede Kette mehr Diglycolid eingebaut wird.

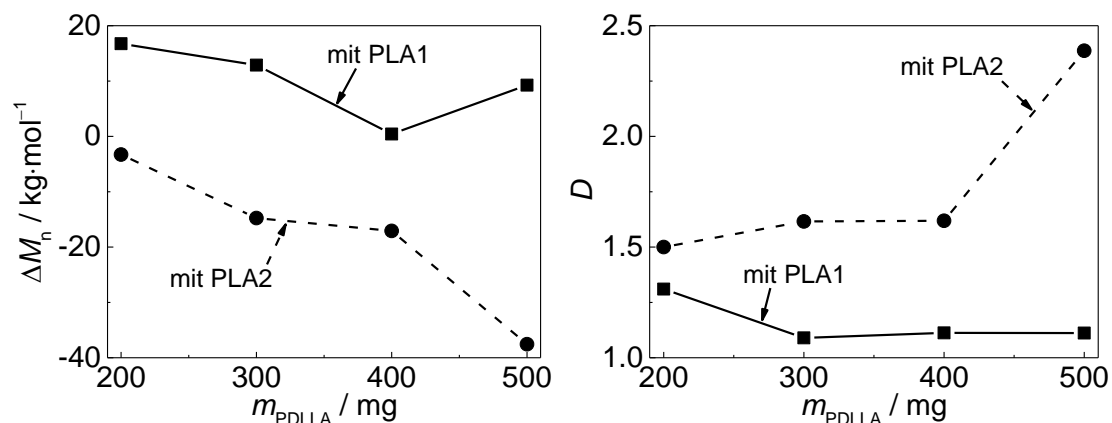


Abb. 112: Änderung von M_n im Vergleich zu PDLLA (links) und D des Copolymers (rechts)

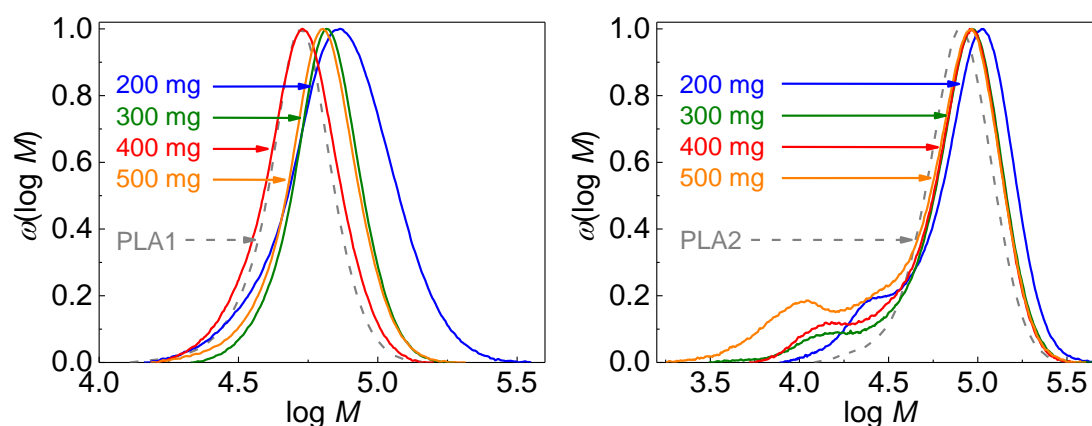


Abb. 113: MWDs der Produkte aus Reaktion mit PLA1 (links) und PLA2 (rechts)

Wird M_n betrachtet, ist eine positive Änderung von M_n beim Einsatz von PLA1, während bei PLA2 eine Abnahme von M_n zu erkennen ist. Dies kann durch die MWDs erklärt werden. Bei den MWDs ist im Bereich von $\log M$ zwischen 3.5 und 4.5 ein Nebenpeak zu sehen, und der Nebenpeak vergrößert sich mit erhöhten Einsatz von PLA2. Dies führt zur Erhöhung von D . Die Ursachen werden bei der Diskussion für Reaktionen mit Einsatz von 200 mg PDLLA auf Seite 114 bereits erklärt.

Für ein Blockcopolymer kann eine mittlere Molmasse (M_{EA}) aus Ergebnissen der Elementaranalyse berechnet werden.^[27] Dabei werden Gewichtsanteil von Dilactid im Copolymer (w_{LA}) und M_p vom verwendeten PDLLA verwendet.

$$M_{\text{EA}} = \frac{M_{p,\text{PDLLA}}}{w_{\text{LA}}/100} \quad (9)$$

In Tab. 49 und Abb. 114 werden die M_{EA} Werte mit M_p des Copolymers aus GPC-Analyse verglichen.

Tab. 49: Vergleich der Molmasse aus Elementaranalyse (M_{EA}) und GPC (M_p)

	m_{PDLLA} / mg	$c_{ini} / \text{mol\%}$	$w_{LA} / \%$	$M_{EA} / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
PLA1	100	0.05	5.40	973.9	138
	200	0.09	63.3	83.1	72.7
	300	0.14	73.5	71.6	65.2
	400	0.19	67.7	77.7	53.6
	500	0.24	75.2	69.9	63.3
PLA2	100	0.03	3.40	1546.9	143
	200	0.07	70.0	113.1	108
	300	0.10	74.4	106.4	92.7
	400	0.13	74.0	107.0	90.0
	500	0.17	72.0	110.0	92.5

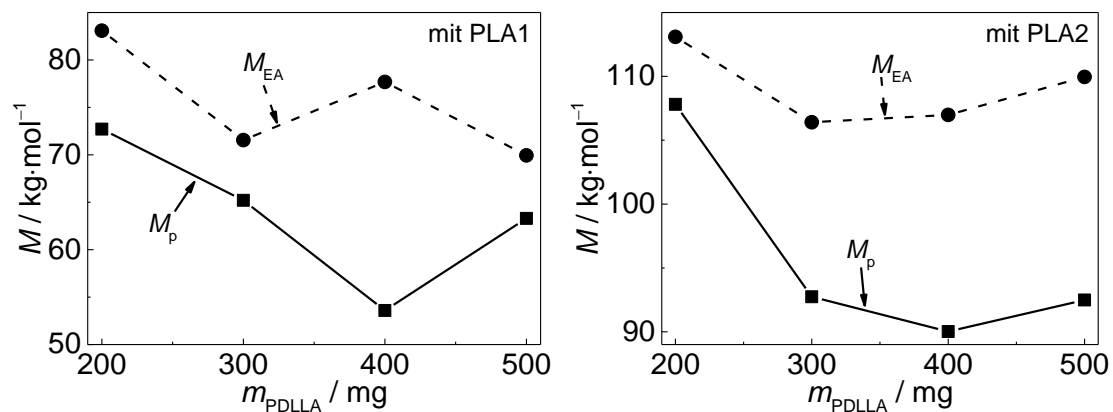


Abb. 114: Vergleich der Molmasse aus Elementaranalyse (M_{EA}) und GPC (M_p) von Produkten mit PLA1 (links) und PLA2 (rechts)

Es ist zu sehen, dass M_{EA} stets größer als M_p ist. Bei Produkten mit 100 mg PDLLA ist M_{EA} besonders hoch. Dieser Unterschied bekräftigt die Annahme, dass während der Reaktion teilweise Homopolymer von Diglycolid entsteht. Das Copolymer enthält tatsächlich mehr Dilactid als durch den w_{LA} Werte in Tab. 49 angedeutet wird.

Die mittels DSC ermittelten thermischen Eigenschaften von Blockcopolymeren werden in Tab. 49 zusammengefasst. Ebenfalls werden beide Aufheizvorgänge betrachtet.

Tab. 50: T_g , T_m und ΔH_m der Fraktionen aus jeweils 1. und 2. Aufheizen der DSC-Messungen

	m_{PDLLA} mg	1. Aufheizen		2. Aufheizen		
		$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PLA1	100	222	82.0	39	211	38.1
	200	222	39.7	43	200	3.66
	300	222	19.4	44	–	–
	400	218	25.5	39	–	–
	500	216	16.2	46	–	–
PLA2	100	223	52.4	41	202	17.5
	200	221	29.4	44	–	–
	300	223	21.9	44	–	–
	400	221	21.2	44	–	–
	500	222	29.5	44	–	–

Beim ersten Aufheizen aller Polymere wird ein T_m von etwa 220°C ermittelt. Diese Temperatur entspricht T_m von reinem Polyglycolid. Beim zweiten Aufheizen ergibt sich beim Einsatz von 100 mg von PLA1 und PLA2 T_m jeweils bei 211°C und 202°C . ΔH_m sinkt dabei ab. Anhand der Zusammensetzungen bestehen diese zwei Proben über 96% aus Diglycolid. Die Absenkung von T_m und ΔH_m kann auf den kleinen Anteil von PDLLA zurückgeführt werden. Beim Einsatz von 200 mg PLA1 gibt es nur einen sehr schwachen Schmelzpeak beim zweiten Aufheizen (Abb. 107 rechts). Für alle anderen Copolymeren wird kein T_m beim zweiten Aufheizen detektiert. Die Ursache von Abschwächung bzw. Verschwinden vom Schmelzpeak ist, dass die Rekristallisation des PGA-Anteils bei der Abkühlung nach dem ersten Aufheizen vom amorphen PDLLA-Anteil verhindert wird.

T_g ist beim ersten Aufheizen nicht detektierbar, während T_g beim zweiten Aufheizen im Bereich von 39°C bis 46°C liegt. Es gibt keine signifikante Abhängigkeit von T_g mit Molmasse und F_{GL} bzw. dem verwendeten PDLLA.

Das thermische Abbauverhalten von Copolymeren bei der TGA wird in Abb. 114 dargestellt.

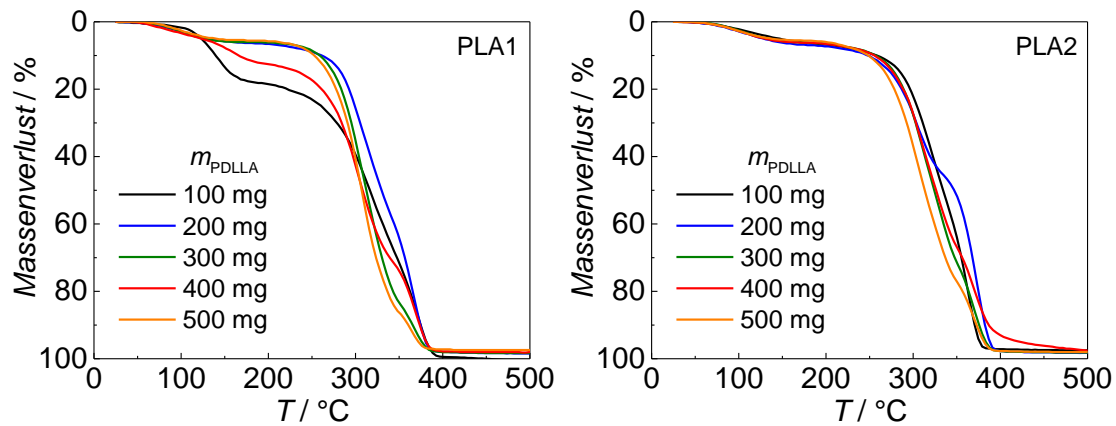


Abb. 115: Abbaukurven von Copolymeren aus PLA1 (links) und PLA2 (rechts)

Bei allen Produkten werden zwei Abbaustufen gezeigt. Die erste Abbaustufe findet sich zwischen 80°C und 220°C. Das Produkt aus 100 mg PLA1 verliert dabei ca. 20% Gewicht und beim Produkt aus 400 mg PLA1 gehen ca. 15% Gewicht verloren. Alle anderen Copolymere verlieren in diesem Temperaturbereich ca. 5% Gewicht. Es kann sich um die kürzeren Polymerketten bei dem abgebauten Anteil handeln. Die beiden Produkte, die mehr Gewicht verloren haben, könnten während der Reaktion teilweise thermisch zerstört werden. Bei ca. 390°C werden die Produkte vollständig abgebaut. Es ist keine klare Abhängigkeit von Molmassen und Zusammensetzungen der Copolymere bzw. den verwendeten PDLLA zu erkennen.

4.7.2 Blockcopolymer aus mit DBU synthetisierten PDLLA und Diglycolid mit Ph_2BiBr

Im Kapitel 4.7.1 wird gezeigt, dass die Herstellung eines Blockcopolymers mit PDLLA als makromolekularen Coinitiator möglich ist. Jedoch ist die sterische Hinderung wegen der hohen Molmasse von mit Ph_2BiBr hergestellten PDLLA sehr groß, sodass die Copolymerisation nicht gleichmäßig ablaufen und teilweise Homopolyglycolid entstehen kann. Deshalb soll die Molmasse von PDLLA reduziert werden. Eine Möglichkeit könnte sein, die Reaktionstemperatur bzw. -zeit der Polymerisation von DL-Dilactid mit Ph_2BiBr zu reduzieren. Jedoch nimmt dabei der Umsatz gleichzeitig stark ab, sodass keine ausreichende Produktmenge für das Blockcopolymer zu Verfügung steht.

Anhand des Kapitels 4.6 ist die Synthese von PDLLA mit niedriger Molmasse bei hohem Umsatz durch Katalyse von DBU möglich. Deshalb wird in diesem Kapitel PDLLA, welches durch ROP mit DBU in THF hergestellt wird, verwendet.

Ebenfalls wurde PDLLA mit zwei unterschiedlichen Molmassen synthetisiert. Die Polymerisationen wurden in THF bei 0°C für 3 Stunden jeweils mit α_{Kat} von 1 mol% und α_{Ini} von 2 mol% bzw. verdoppelten α_{Kat} und α_{Ini} durchgeführt. Mit höheren α_{Kat} und α_{Ini} ist die Molmasse von PDLLA kleiner. Um eine ausreichende Menge an PDLLA zu erhalten, wurden die Polymerisationen mehrmals wiederholt. In Tab. 51 werden Mittelwerte von M_n , M_p und D von PDLLA zusammengefasst. In folgenden Diskussionen werden sie als PLA3 und PLA4 bezeichnet. Für die jeweiligen Berechnungen werden die tatsächlichen Werte der GPC-Ergebnisse verwendet.

Tab. 51: Mittelwerte von M_n , M_p und D von verwendeten PDLLA

	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
PLA3	9.05 ± 0.5	9.58 ± 0.5	1.08 ± 0.01
PLA4	14.0 ± 0.4	14.7 ± 0.5	1.09 ± 0.01

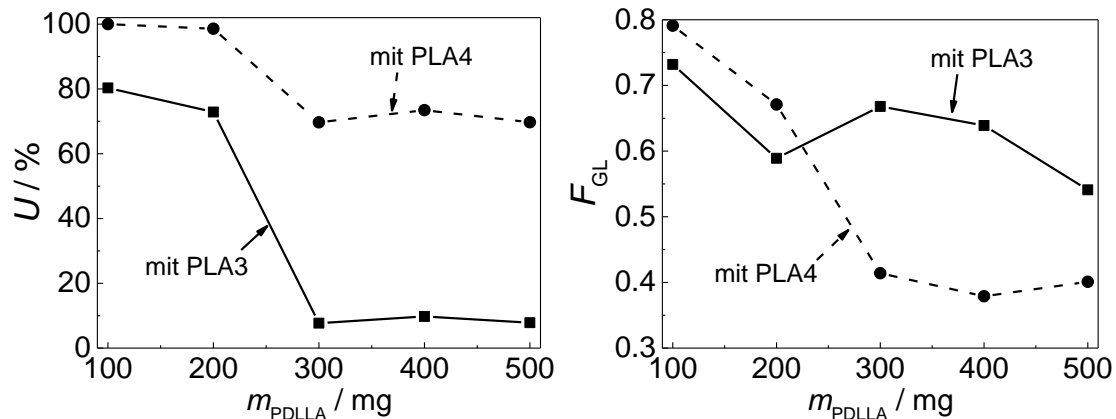
Die Copolymerisationen wurden mit konstantem Einsatz von Diglycolid von 300 mg und 0.5 Gew% Ph_2BiBr bezogen auf Diglycolid (entspricht α_{Kat} von 0.13 mol%) bei 130°C für 10 min nach Kapitel 3.2.4.1 durchgeführt. Der Einsatz von PDLLA wurde von 100 mg bis 500 mg variiert. Durch Gleichung 7 wird Einsatz von PDLLA zu α_{Ini} (mol%) umgerechnet. Die Zusammensetzungen der Copolymere wurden ebenfalls aus den Elementaranalysen bestimmt. Der Umsatz und F_{GL} werden in Tab. 52 zusammengefasst.

Tab. 52: Umsatz und F_{GL} von Blockcopolymeren mit variiertem Einsatz von PLA3 und PLA4

	$m_{\text{PDLLA}} / \text{mg}$	$\alpha_{\text{Ini}} / \text{mol}\%$	$U / \%$	F_{GL}
PLA3	100	0.43	80	0.73
	200	0.85	73	0.59
	300	1.28	7.7	0.67
	400	1.71	9.8	0.64
	500	2.14	7.8	0.54

Tab. 52: Fortsetzung

	$m_{\text{PDLLA}} / \text{mg}$	$\alpha_{\text{ini}} / \text{mol\%}$	$U / \%$	F_{GL}
PLA4	100	0.28	100	0.79
	200	0.55	99	0.67
	300	0.83	70	0.41
	400	1.11	73	0.38
	500	1.39	70	0.40

Abb. 116: Umsatz (links) und F_{GL} (rechts) von Blockcopolymeren mit variiertem Einsatz von PLA3 und PLA4

Es ist bemerkenswert, dass der Umsatz mit PLA4 höher ist als der mit PLA3, da PLA4 höhere Molmasse besitzt, wobei es auch größere sterische Hinderung geben sollte. Die Produkte aus Reaktionen mit PLA4 sind so hart wie das Homopolymer von Diglycolid. Es könnte sein, dass während der Reaktion teilweise Homopolyglycolid entsteht. Bis 300 mg PDLLA sinkt der Umsatz mit erhöhtem Einsatz an PDLLA ab. Dies könnte auf die vergrößerte sterische Hinderung zurückgeführt werden. Beim Einsatz von 300 mg bis 500 mg PDLLA ändert sich der Umsatz nicht offensichtlich. Wird α_{ini} betrachtet, ist der Coinitiator stark im Überschuss zum Katalysator. Es kann angenommen werden, dass überschüssiges PDLLA nicht an der Polymerisation teilgenommen hat. Bei der Reaktion mit 300 mg bis 500 mg PLA3 wurden nur knapp 10% Umsatz erreicht. Die Ursache könnte sein, dass alle festen Ausgangsstoffe vor der Reaktion nicht ausreichend durchmischt wurden, sodass die Reaktion nicht homogen ablief.

Der Diglycolid-Gehalt im Produkt mit PLA4 nimmt mit erhöhtem Einsatz von PDLLA ab, während bei variiertem PLA3-Einsatz der Diglycolid-Gehalt um 60% – 70% schwankt. Bei Einsatz von 100 mg und 200 mg enthalten die

Produkte mit PLA4 mehr Diglycolid als die mit PLA3. Anhand des Umsatzes reagiert dabei sowohl mehr Diglycolid als auch mehr PLA4. Bei höherem Einsatz vom Makroinitiator wird mit PLA3 bei wenigem Umsatz mehr Diglycolid im Polymer aufgebaut. Dabei könnte Homopolymer entstehen. Die mögliche Ursache ist die ungleichmäßige Durchmischung und Reaktion. Dies kann durch Messergebnisse von der Elementaranalyse nachgewiesen werden. Für den Kohlenstoff- (w_C) und Sauerstoff-Gehalt (w_O) werden jeweils drei Messungen durchgeführt, um einen Mittelwert zu erhalten. In Tab. 53 werden die Ergebnisse vom Produkt aus der Reaktion mit 400 mg PLA3 als Beispiel zusammengefasst.

Tab. 53: Ergebnisse von Elementaranalyse des Produktes mit 400 mg PLA3

	w_C / %	w_O / %
	44.7	49.4
	42.9	50.9
	44.2	49.6
Mittelwert	44.0	50.0
Standardabweichung	0.94	0.78

Es ist zu sehen, dass die Messwerte bei jeder Messung voneinander abweichend sind und die Standardabweichung fast bei 1% liegt. Im Gegensatz liegt die Standardabweichung bei Messung für statistisches PLGA meistens unter 0.1%. Dies beweist ein nicht homogenes Produkt.

Die Molmasse bzw. Änderung der Molmasse werden in Tab. 54 und Abb. 116 zusammengefasst. In Abb. 117 werden die MWDs der Produkte dargestellt.

Tab. 54: M_n , M_p und D der Produkte bzw. Änderung der Molmasse (ΔM_n und ΔM_p)

	m_{PDLLA} mg	c_{ini} mol%	M_n $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D	ΔM_n $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔM_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
PLA3	100	0.43	26.1	27.0	1.15	17.1	17.2
	200	0.85	18.2	18.7	1.13	9.21	8.96
	300	1.28	13.8	17.0	1.27	4.77	7.27
	400	1.71	18.0	19.5	1.33	8.76	9.76
	500	2.14	14.4	16.6	1.16	5.13	6.89

Tab. 54: Fortsetzung

	m_{PDLLA} mg	α_{ini} mol%	M_n $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D	ΔM_n $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔM_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
PLA4	100	0.28	42.4	46.1	1.26	29.3	32.1
	200	0.55	30.9	31.7	1.19	17.8	17.8
	300	0.83	19.5	20.4	1.07	6.41	6.45
	400	1.11	22.4	23.4	1.08	9.22	9.44
	500	1.39	24.3	25.1	1.10	11.1	11.2

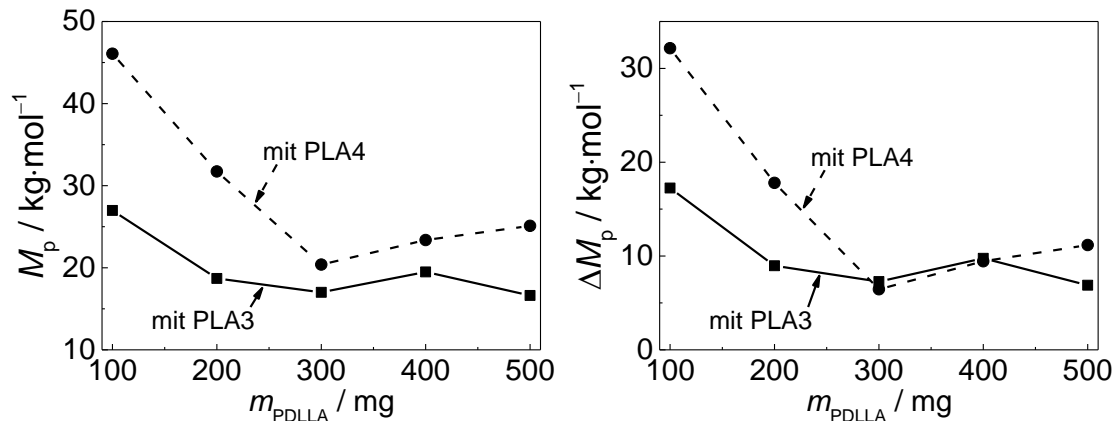
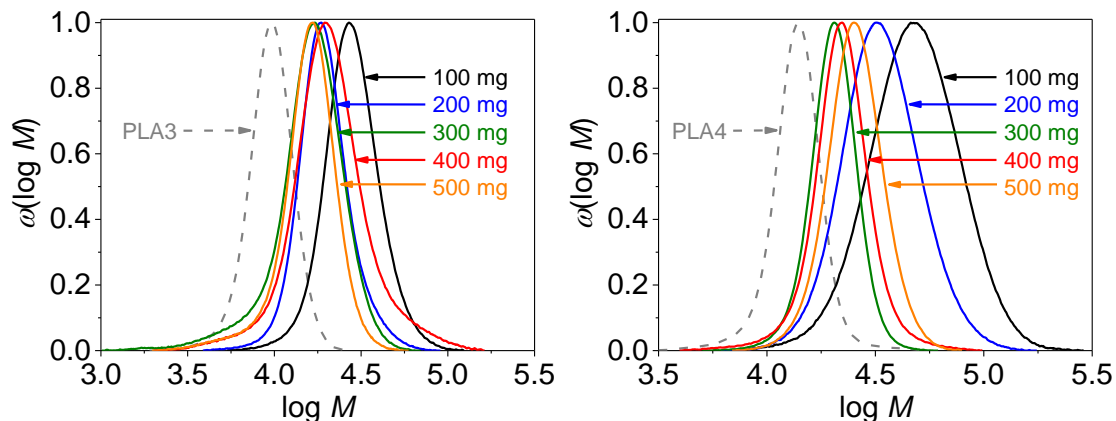
Abb. 117: M_p der Produkte (links) und ΔM_p (rechts) im Vergleich zu PDLLA

Abb. 118: MWDs der Produkte aus Reaktion mit PLA3 (links) und PLA4 (rechts)

Wie erwartet besitzen die Produkte mit PLA4 höhere Molmasse als die mit PLA3, da PLA4 selbst eine höhere Molmasse hat. Wird die Zunahme von M_p betrachtet, ist das Wachstum mit PLA4 beim Einsatz von 100 mg und 200 mg größer als das mit PLA3. Aber wie schon diskutiert könnte dabei Homopolymer von Diglycolid vorhanden sein und anhand des Kapitels 4.2 kann bem Homopolymer ebenfalls hohe Molmasse erreicht werden. Beim Einsatz von 300 mg bis 500 mg liegt die Zunahme von M_p für PLA3 und PLA4 im gleichen Bereich. Es kann angenommen werden, dass die gleiche Menge von Diglycolid auf PDLLA unabhängig von der PDLLA-Molmasse polymerisiert. Die MWDs

aller Produkte sind monomodal und verschieben sich im Vergleich zum verwendeten PDLLA in den hohenmolekularen Bereich.

Ebenfalls wird eine Molmasse aus Ergebnissen der Elementaranalyse nach Gleichung 9 berechnet. In Tab. 55 und Abb. 119 wird M_{EA} mit M_p verglichen.

Tab. 55: Vergleich der Molmasse aus Elementaranalyse (M_{EA}) und GPC (M_p)

	m_{PDLLA} / mg	$c_{Ini} / \text{mol\%}$	$w_{LA} / \%$	$M_{EA} / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
PLA3	100	0.43	31.2	31.2	27.0
	200	0.85	46.4	21.0	18.7
	300	1.28	38.2	25.5	17.0
	400	1.71	41.2	23.6	19.5
	500	2.14	51.3	19.0	16.6
PLA4	100	0.28	24.7	56.4	46.1
	200	0.55	37.8	36.9	31.7
	300	0.83	63.7	21.9	20.4
	400	1.11	67.0	20.8	23.4
	500	1.39	65.0	21.4	25.1

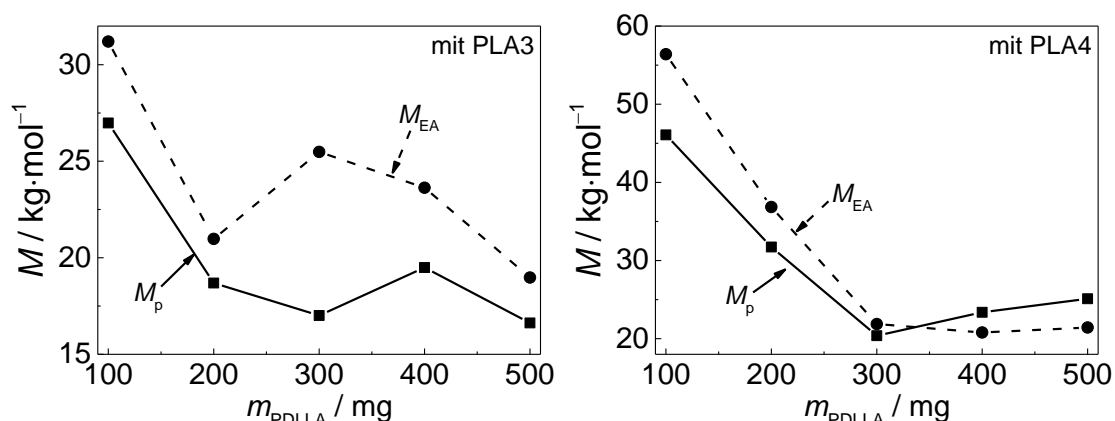


Abb. 119: Vergleich von M_{EA} und M_p von Produkten mit PLA3 (links) und PLA4 (rechts)

Bei Produkten mit PLA3 ist zu sehen, dass M_{EA} stets höher als M_p ist. Bei Einsatz von 300 mg bis 500 mg ist die Differenz größer. Dabei könnte mehr Homopolymer von Diglycolid vorhanden sein. Bei Produkten mit PLA4 liegt M_{EA} nah an M_p . M_{EA} ist bei Einsatz von 400 mg und 500 mg PLA4 kleiner als M_p . Aber der Differenz ist nicht signifikant groß. Dies könnte als Messungenauigkeit von Elementaranalyse und GPC angenommen werden.

Da bei den Messungen von DSC und TGA ähnliche Diagramme für alle Produkte erhalten werden, wird in Abb. 120 die Ergebnisse vom Produkt mit 200 mg PLA4 als Beispiel dargestellt.

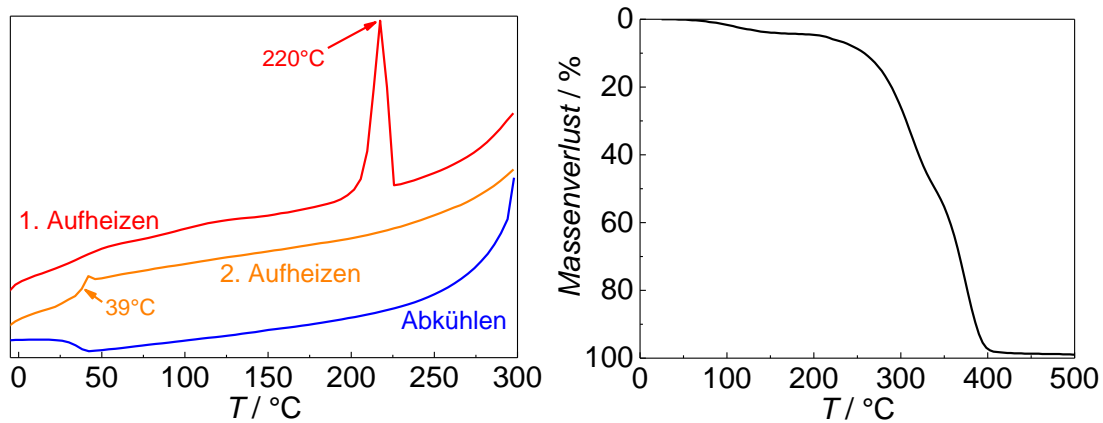


Abb. 120: DSC-Messdiagramm (links) und TGA-Abbaukurven (rechts) des Blockcopolymers

Wie erwartet wird in der DSC-Messung T_m von 220°C beim 1. Aufheizen ermittelt und beim 2. Aufheizen T_g von 39°C erhalten. Bei der Abkühlkurve ergibt sich kein Erstarungspeak, da die Rekristallisation nach dem 1. Aufheizen vom amorphen PDLLA-Anteil verhindert wird.

Bei der TGA-Messung verliert das Produkt bei 80°C bis 200°C 5% seines Gewichts. Es könnte sich um den Abbau kürzerer Ketten handeln. Der vollständige Abbau liegt bei 400°C. Das thermische Abbauverhalten ist nicht signifikant unterschiedlich von den Copolymeren mit PLA1 und PLA2 (Abb. 115).

4.7.3 Blockcopolymer aus mit DBU synthetisierten PDLLA und Diglycolid mit DBU

Im Kapitel 4.7.2 wird gezeigt, dass bei Blockcopolymerisation von PDLLA und Diglycolid in Massen die Reaktion trotz kürzeren PDLLA-Ketten wegen der schwierigen Durchmischung aller festen Ausgangsstoffe ebenfalls nicht gleichmäßig ablaufen kann. Um dieses Problem zu vermeiden, gibt es eine Möglichkeit, dass die Reaktion in der Lösung durchgeführt wird. In diesem Kapitel wurde die Polymerisation in THF von DBU katalysiert. Dabei wurden

gleiche PDLLAs im Kapitel 4.7.2 (Tab. 51) verwendet. Die Zusammensetzungen der Produkte wurden ebenfalls aus den Elementaranalysen bestimmt.

Tab. 51: Mittelwerte von M_n , M_p und D von verwendeten PDLLA

	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
PLA3	9.05 ± 0.5	9.58 ± 0.5	1.08 ± 0.01
PLA4	14.0 ± 0.4	14.7 ± 0.5	1.09 ± 0.01

4.7.3.1 Einfluss der Molmasse von verwendeten PDLLA

Die Copolymerisationen wurden mit konstantem Einsatz von Diglycolid von 300 mg und 1 Gew% DBU bezogen auf Diglycolid (entspricht α_{Kat} von 0.13 mol%) in THF für 5 min nach Kapitel 3.2.4.2 durchgeführt. Der Einsatz von PDLLA wurde ebenfalls von 100 mg bis 500 mg variiert. Durch Gleichung 7 wird der Einsatz von PDLLA in α_{ni} (mol%) umgerechnet.

Während der Reaktion wurde die klare Lösung wenige Sekunden nach Zugabe der DBU-Stammlösung trüb und dann entstand weißer Niederschlag, da der PGA-Anteil sich nicht in THF löst. Somit ist die Eduktmischung homogen, aber die Reaktion erfolgt in heterogener Phasen. Der Umsatz und F_{GL} der Reaktionen werden in Tab. 56 und Abb. 121 zusammengefasst. Bei Bestimmung von f_{GL} wird die Menge des Dilactid-Einheits in PDLLA verwendet.

$$f_{\text{GL}} = \frac{\frac{m_{\text{GL}}}{M_{\text{GL}}}}{\frac{m_{\text{GL}}}{M_{\text{GL}}} + \frac{m_{\text{PDLLA}}}{M_{\text{LA}}}} \quad (10)$$

Tab. 56: Umsatz und F_{GL} von Blockcopolymeren in THF mit PLA3 und PLA4

	$m_{\text{PDLLA}} / \text{mg}$	$\alpha_{\text{ni}} / \text{mol}\%$	$U / \%$	f_{GL}	F_{GL}
PLA3	100	0.43	75	0.79	0.78
	200	0.85	93	0.65	0.67
	300	1.28	95	0.55	0.60
	400	1.71	92	0.48	0.54
	500	2.14	86	0.43	0.50
PLA4	100	0.28	66	0.79	0.74
	200	0.55	87	0.65	0.66
	300	0.83	90	0.55	0.60
	400	1.11	93	0.48	0.53
	500	1.39	85	0.43	0.51

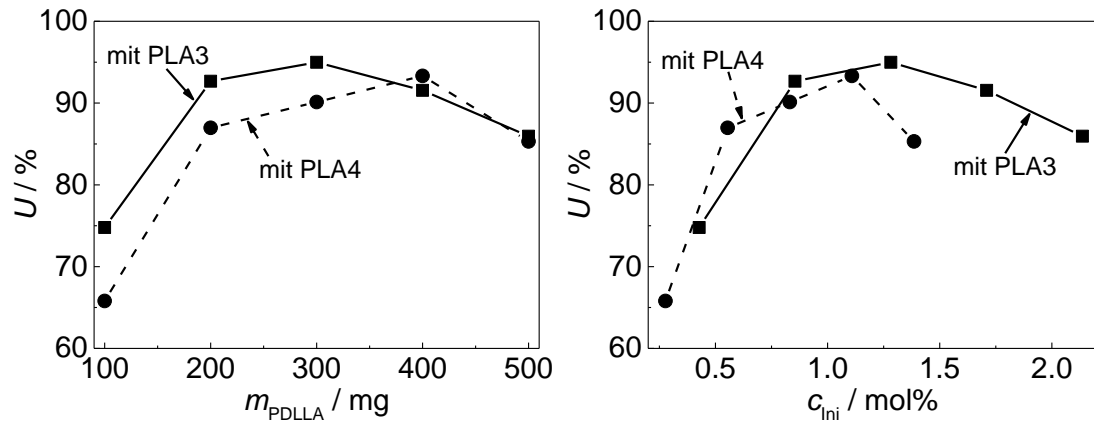


Abb. 121: Umsatz der Polymerisation in Funktion von m_{PDLLA} (links) und entsprechenden c_{ini} (rechts)

Im linken Diagramm ist zu sehen, dass beim Einsatz von 100 mg bis 300 mg PDLLA der Umsatz ansteigt und bei der Reaktion mit PLA3 höher als bei der mit PLA4 ist. Beim Einsatz von 400 mg und 500 mg ist der Umsatz mit PLA3 und PLA4 fast gleich. Dies könnte durch entsprechenden c_{ini} erklären lassen. Alle Ausgangsstoffe werden homogen gemischt und dabei wird die sterische Hinderung der PDLLA auch vom Lösungsmittel reduziert. Im rechten Diagramm wird gezeigt, dass der Umsatz mit steigenden c_{ini} zuerst zunimmt und ab einen bestimmten Wert wieder absinkt. Es können dadurch erklärt werden, dass bei niedrigen c_{ini} weniger aktive Zentren vorhanden sind, sodass der Umsatz auch dabei klein ist. Wenn c_{ini} im Überschuss von c_{Kat} steht, könnte es sein, dass das eingesetzte PDLLA teilweise nicht reagiert hat. Außerdem könnte entsprechend Kapitel 4.6.4 die Umesterung von erhöhten c_{ini} verstärkt werden, wodurch der Umsatz auch reduziert wird.

Die Zusammensetzung des Blockcopolymers wird in Abb. 122 dargestellt.

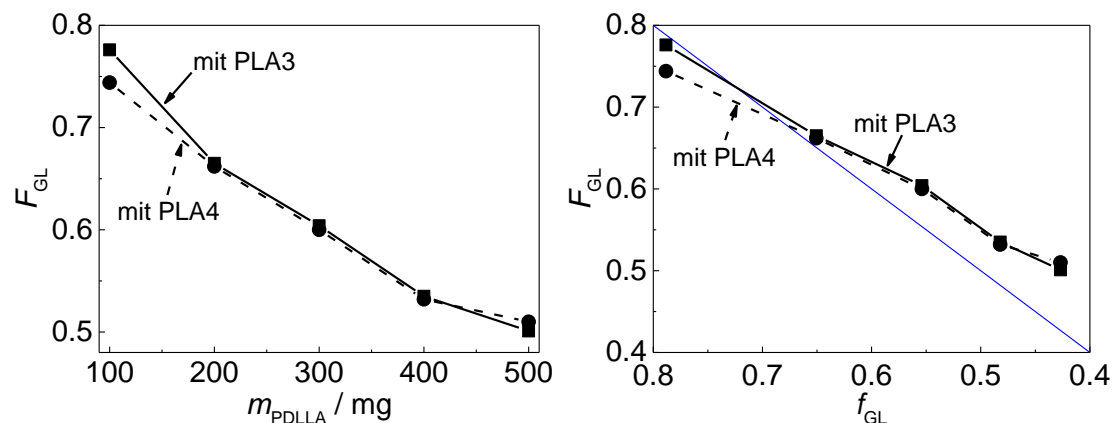


Abb. 122: F_{GL} des Blockcopolymers in Funktion vom m_{PDLLA} (links) und f_{GL} (rechts)

Wie erwartet nimmt der Diglycolid-Anteil im Copolymer mit dem erhöhten Einsatz von PDLLA ab, da mehr PDLLA in der Reaktion teilgenommen hat. Die Molmasse von PDLLA hat dabei keinen signifikanten Einfluss. Bei niedrigerem Einsatz von PDLLA ist F_{GL} fast gleich wie f_{GL} , während bei mehr PDLLA-Einsatz F_{GL} höher ist als f_{GL} . Dies bekräftigt die Annahme, dass PDLLA bei Überschuss teilweise nicht an der Reaktion teilgenommen hat.

M_n , M_p und D des Blockcopolymers bzw. Änderung der Molmasse werden in Tab. 57 zusammengefasst.

Tab. 57: M_n , M_p und D der Produkte bzw. Änderung der Molmasse (ΔM_n und ΔM_p)

	m_{PDLLA} mg	c_{ini} mol%	M_n kg·mol ⁻¹	M_p kg·mol ⁻¹	D	ΔM_n kg·mol ⁻¹	ΔM_p kg·mol ⁻¹
PLA3	100	0.43	16.5	24.4	1.5	7.9	15.3
	200	0.85	16.4	21.1	1.3	7.8	12.1
	300	1.28	15.8	18.0	1.2	7.2	9.0
	400	1.71	14.6	16.1	1.1	6.0	7.0
	500	2.14	13.9	15.2	1.1	5.4	6.2
PLA4	100	0.28	16.1	31.5	1.8	2.5	17.3
	200	0.55	18.5	29.2	1.5	4.9	15.0
	300	0.83	16.3	26.4	1.4	2.7	12.2
	400	1.11	17.3	24.7	1.3	3.7	10.5
	500	1.39	16.6	23.2	1.3	3.0	9.0

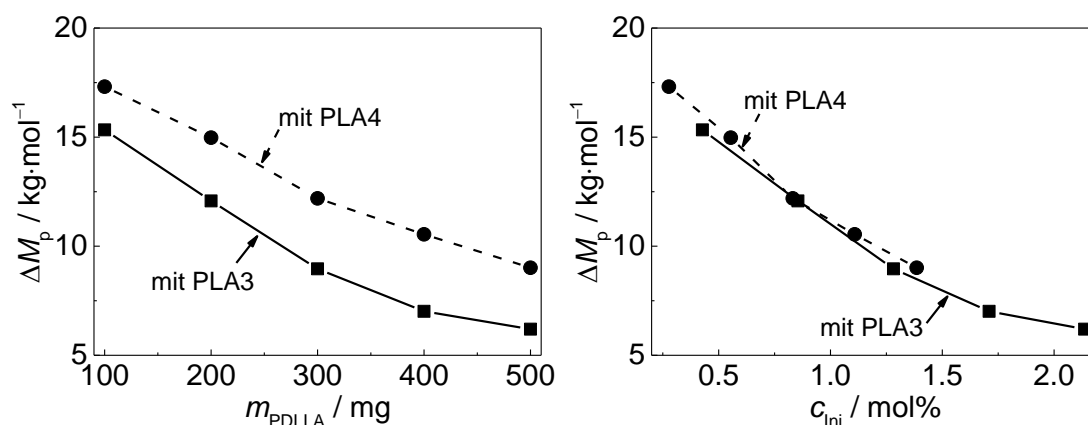


Abb. 123: ΔM_p des Blockcopolymers in Funktion von m_{PDLLA} (links) und entsprechenden c_{ini} (rechts)

Es ist eine klare Abnahme von ΔM_p mit dem steigenden PDLLA-Einsatz zu erkennen. Bei gleichem Polymer-Einsatz wird mehr Diglycolid an PLA4 aufgebaut. Die Ursache ist, dass PLA4 eine höhere Molmasse besitzt und dabei einer niedrigeren c_{ini} bei gleichem Einsatz entspricht. Wird die

Abhängigkeit von ΔM_p mit c_{ini} betrachtet, nimmt ΔM_p mit erhöhten c_{ini} ab. Da die gleiche Menge von Diglycolid auf mehr PDLLA-Ketten verteilt wird, ist die Zunahme bei jeder einzelnen Kette geringer. Die Kettenlänge von PDLLA hat dabei keinen Einfluss. Dies bekräftigt die Annahme, dass die sterische Hinderung des Makrocoinitiators in Lösung nicht mehr ein wichtiger Einflussfaktor ist.

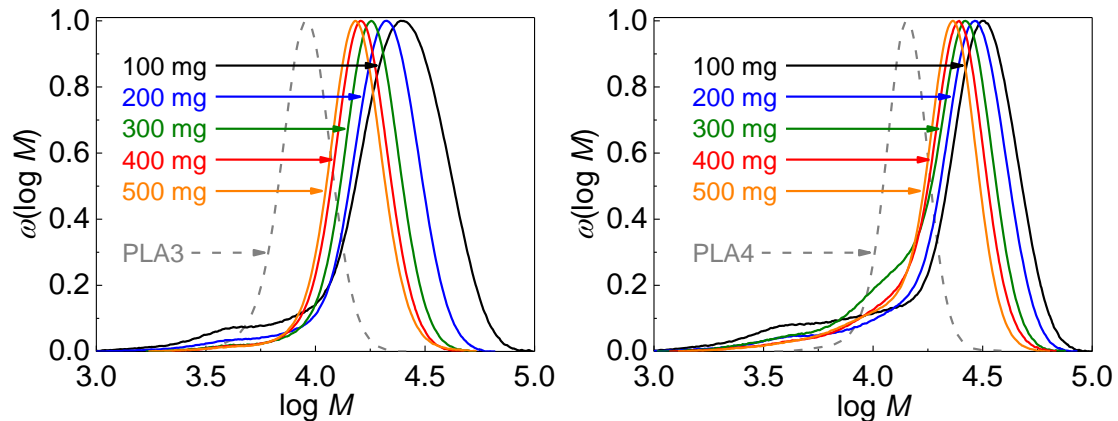


Abb. 124: MWDs des Copolymers mit PLA3 (links) und PLA4 (rechts)

Werden die MWDs des Copolymers betrachtet, zeigt sich eine klare Verschiebung im Vergleich zu PDLLA. Bei allen MWDs ist ein kleiner Peak bei $\log M$ von ca. 3.6 zu sehen, welcher von Nebenprodukten verursacht worden sein könnte. Es ist zu sehen, dass sich der Nebenpeak mit erhöhtem PDLLA-Einsatz verkleinert. Dies könnte ebenfalls abhängig vom entsprechenden c_{ini} sein. In Abb. 125 werden die MWD-Kurven im Bereich von $\log M$ zwischen 3.0 und 3.9 dargestellt.

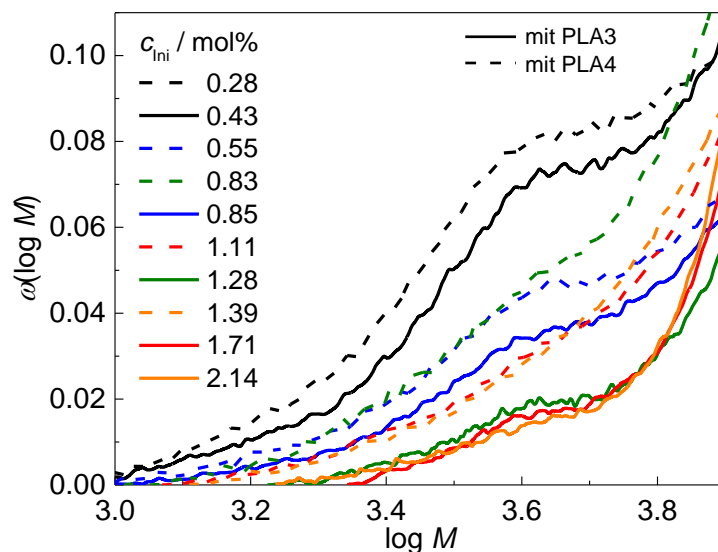


Abb. 125: Nebenpeaks von MWDs des Copolymers in Abhängigkeit von entsprechenden c_{ini}

Wie erwartet schwächt sich das Signal des Nebenprodukts mit erhöhten c_{ini} ab. Das Nebenprodukt könnte Oligomer von Diglycolid sein, da die Homopolymerisation des Diglycolids von DBU ohne Coinitiator katalysiert werden kann.^[69] Anhand der Literatur greift DBU an die OH-Gruppe des Coinitiators bevorzugter als ans Monommolekül an.^[70] Bei höheren c_{ini} ergeben sich mehr aktive Zentren für die Copolymerisation. Daher wird der Einbau von Diglycolid im Blockcopolymer begünstigt. Wenn DBU im Überschuss von Coinitiator vorliegt, wird die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Oligomers vergrößert.

Ein Beweis dafür ist der Vergleich von Molmassen, die jeweils aus Elementaranalyse (Gleichung 9) und GPC bestimmt werden. Dies wird in Tab. 58 und Abb. 126 vorgestellt.

Tab. 58: Vergleich der Molmasse aus Elementaranalyse (M_{EA}) und GPC (M_p)

	$m_{\text{PDLLA}} / \text{mg}$	$c_{\text{ini}} / \text{mol\%}$	$w_{\text{LA}} / \%$	$M_{\text{EA}} / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
PLA3	100	0.43	36.4	24.8	24.4
	200	0.85	38.5	23.5	21.1
	300	1.28	44.9	20.1	18.0
	400	1.71	51.9	17.4	16.1
	500	2.14	55.3	16.3	15.2
PLA4	100	0.28	29.9	47.4	31.5
	200	0.55	38.8	36.5	29.2
	300	0.83	45.3	31.3	26.4
	400	1.11	52.2	27.2	24.7
	500	1.39	54.4	26.1	23.2

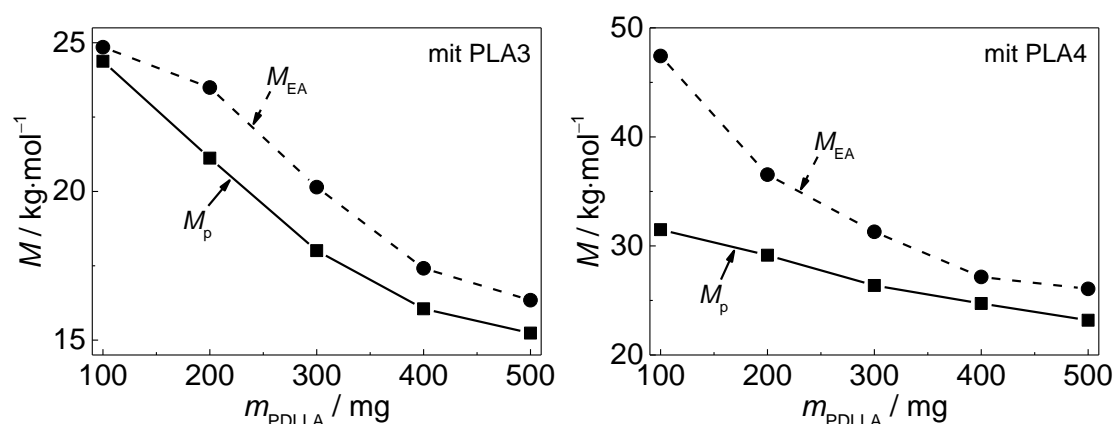


Abb. 126: Vergleich von M_{EA} und M_p von Produkten mit PLA3 (links) und PLA4 (rechts)

Es ist zu sehen, dass M_{EA} stets höher als M_p ist. Die Differenz ist größer, wenn die MWD des Produkts einen größeren Nebenproduktspeak (Abb. 125) zeigt. Das Blockcopolymer enthält dabei tatsächlich weniger Diglycolid, da bei M_{EA} der Anteil von Nebenprodukt mitgerechnet wird. Die Ausnahme beim Einsatz von 100 mg PLA3 könnte ein Messfehler von Elementaranalyse oder GPC sein.

Bei der DSC-Messung ergibt sich wie erwartet ein Unterschied zwischen 1. und 2. Aufheizvorgang. Die Ergebnisse werden in Tab. 59 zusammengefasst.

Tab. 59: T_g , T_m und ΔH_m der Produkte aus jeweils 1. und 2. Aufheizen der DSC-Messungen

	w_{LA} %	1. Aufheizen		2. Aufheizen		
		$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PLA3	36.4	221	66.0	38	190	34.8
	38.5	219	58.9	38	185	19.2
	44.9	219	52.1	37	–	–
	51.9	215	44.1	36	–	–
	55.3	215	38.1	37	–	–
PLA4	29.9	220	60.8	40	209	35.8
	38.8	220	50.4	43	209	38.5
	45.3	218	49.8	39	187	25.0
	52.2	217	44.4	40	191	21.4
	54.4	217	36.7	42	–	–

Beim 1. Aufheizen wird T_m wie für PGA bei ca. 220°C detektiert. Eine kleine Absenkung von T_m ist mit steigenden w_{LA} zu erkennen. Gleichzeitig sinkt ΔH_m auch ab. Dies wird auf den vermehrten amorphen PDLLA-Anteil zurückgeführt. T_g ist dabei nicht offensichtlich erkennbar. Es gibt keinen signifikanten Unterschied beim 1. Aufheizen zwischen Copolymer mit PLA3 und PLA4.

Beim 2. Aufheizen wird T_g bei ca. 40°C erhalten. Bei Copolymer mit PLA4 ist T_g um ca. 2 – 5°C höher. Bei Einsatz von 100 mg und 200 mg PDLLA nimmt T_m vom Copolymer für beide PDLLAs ab. Die Absenkung von T_m für Copolymere mit PLA3 ist stärker als für die mit PLA4. Bei PDLLA-Einsatz von 300 mg und 400 mg gibt es bei Copolymeren mit PLA3 keine T_m mehr, während bei Copolymeren mit PLA4 noch T_m bei 190°C zu erkennen ist. Zusammen mit der Absenkung von T_m nimmt ΔH_m gleichzeitig ab. Bei 500 mg PDLLA-Einsatz

wird bei Copolymeren mit beiden PDLLAs kein T_m detektiert. Die Absenkung bzw. das Verschwinden von T_m ist darauf zurückzuführen, dass der PDLLA-Anteil die Rekristallisation des PGA-Anteils bei der Abkühlung nach dem Schmelzen verhindert. Bei höherem PDLLA-Gehalt ist die Behinderung stärker. Der Unterschied zwischen Copolymer mit PLA3 und PLA4 wird von verschiedenen Kettenlängen von PDLLA- und PGA-Anteil verursacht. Anhand der Zusammensetzung und Molmasse des Copolymers besitzt Copolymer mit PLA4 sowohl einen längeren PDLLA-Kettenanteil als auch einen längeren PGA-Kettenanteil. Das Zusammenknäueln von längeren Blocksegmenten ist schwieriger als es von kürzeren Segmenten. Deshalb könnte es sein, dass nach dem 1. Schmelzen ein größerer Anteil der PGA-Segmente nicht mit den PDLLA-Segmenten gut vermischt ist und dadurch rekristallisiert werden kann. Gleichzeitig führt der längere PDLLA-Kettenanteil zu höheren T_g .

Die thermischen Abbaukurven von TGA-Messungen werden in Abb. 127 dargestellt.

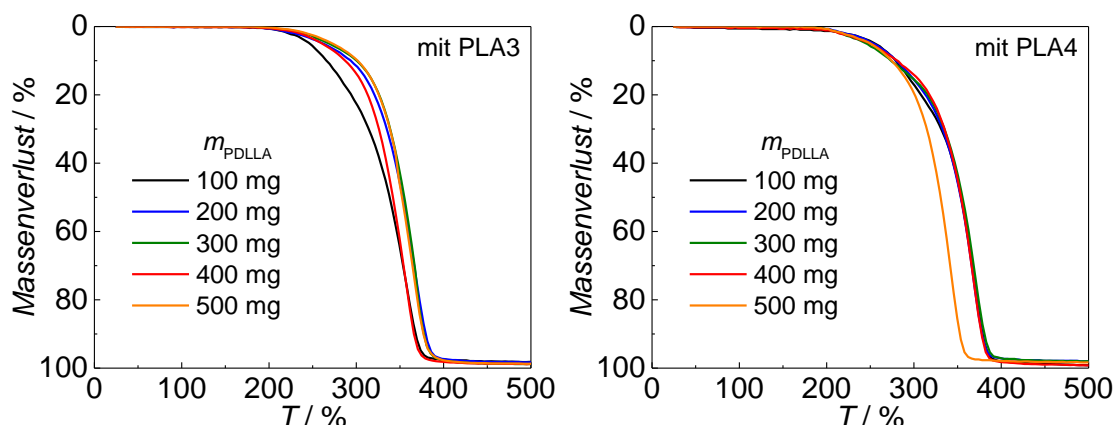


Abb. 127: thermische Abbaukurven von Blockcopolymeren mit PLA3 (links) und PLA4 (rechts)

Bei allen Produkten ergibt sich eine Abbaustufe zwischen 200°C und 390°C. Es ist kein Einfluss von eingesetztem PDLLA, Molmasse oder Zusammensetzung des Copolymers zu erkennen.

4.7.3.2 Einfluss der Reaktionszeit

Um die Einfluss der Reaktionszeit zu untersuchen, wurden die Copolymerisation im Kapitel 4.7.3.1 unter gleichen Bedingungen für 10 min und

30 min durchgeführt. Zuerst werden die Produkte mit PLA3 betrachtet. Umsatz, F_{GL} , M_p , ΔM_p und D werden in Tab. 60 zusammengefasst.

Tab. 60: Umsatz, F_{GL} , M_p , ΔM_p und D von Blockcopolymeren mit variierten Einsatz von PLA3 bei Reaktionszeit von 5 bis 30 min

m_{PDLLA} / mg	t / min	$U / \%$	F_{GL}	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
100	5	75	0.78	24.4	15.3	1.5
	10	68	0.77	22.3	13.7	1.7
	30	80	0.82	25.0	15.6	1.8
300	5	95	0.60	18.0	9.0	1.2
	10	95	0.63	17.1	8.4	1.2
	30	92	0.64	18.4	8.9	1.3
500	5	86	0.50	15.2	6.2	1.1
	10	84	0.51	14.5	5.8	1.1
	30	82	0.55	15.6	6.2	1.2

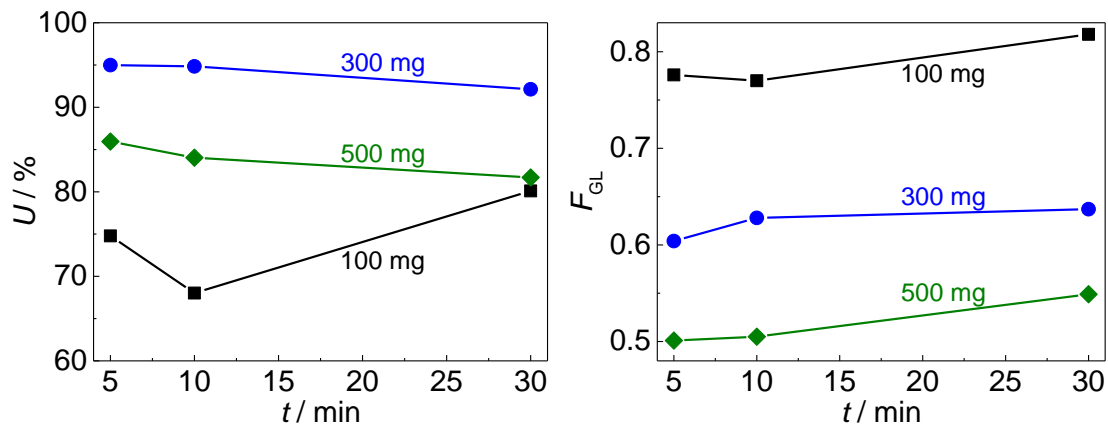
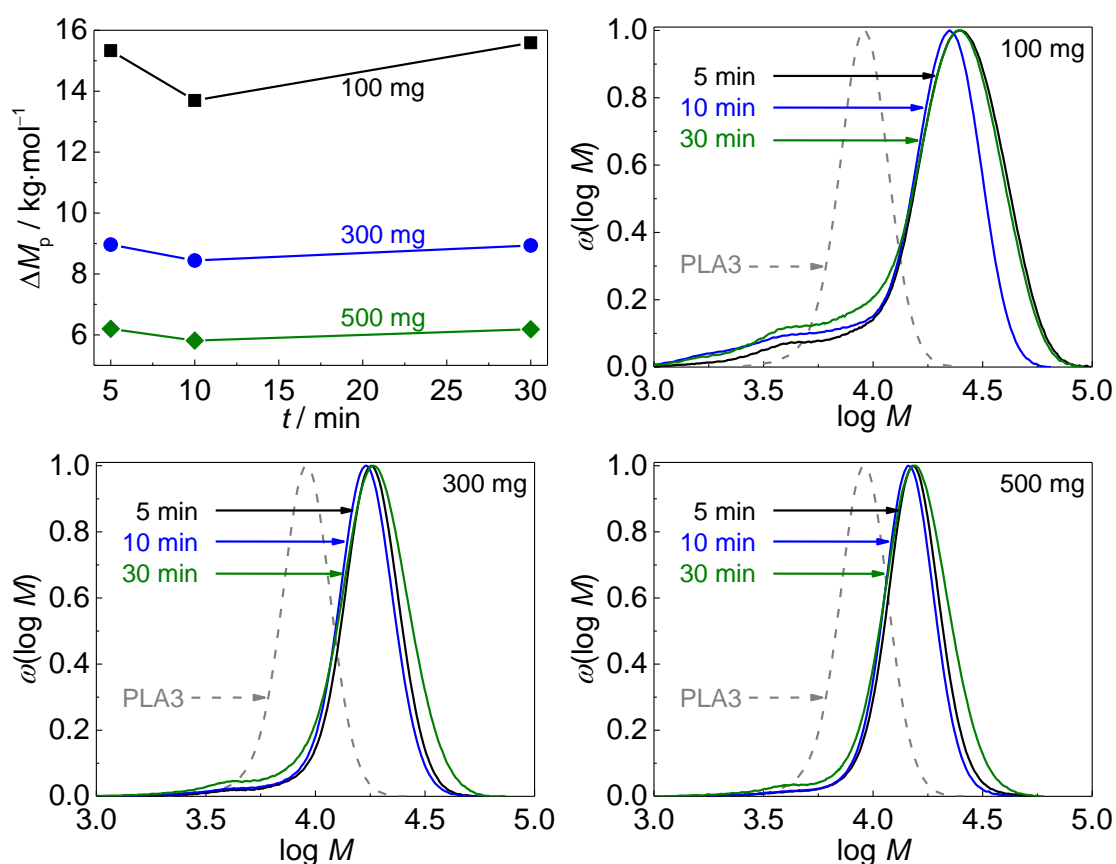


Abb. 128: Zeitabhängigkeit von Umsatz und F_{GL}

Der Umsatz schwankt bei Einsatz von 100 mg PLA3 bei der Variation der Zeit. Bei 30 min ist der Umsatz am höchsten. Wird der Einsatz von PLA3 erhöht, sinkt der Umsatz mit der Reaktionszeit geringfügig ab. F_{GL} ändert sich nicht signifikant mit der Reaktionszeit. Somit werden die höchsten Umsätze bereits nach 5 min erhalten.

Um ausreichende Menge von PDLLA zu erhalten, wurde die Polymerisation von Dilactid unter gleichen Bedingungen mehrmals wiederholt. Trotz sorgfältigen Arbeiten können die Produkte nicht exakt identisch sein. Deshalb wird hierbei ebenfalls ΔM_p betrachtet, um die Fehler der Schwankungen zu beseitigen.

Abb. 129: Änderung von ΔM_p mit der Reaktionszeit und die entsprechenden MWDs

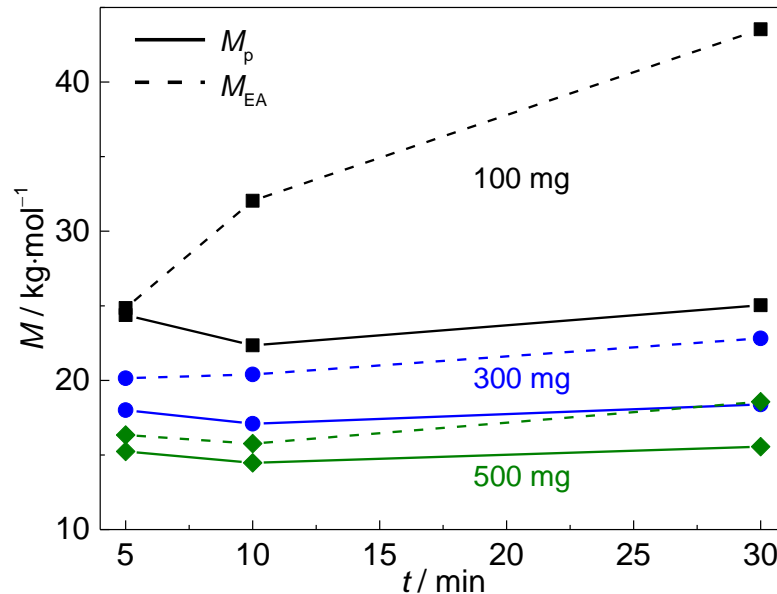
Die ΔM_p ändert sich ebenfalls nicht offensichtlich mit Verlängerung der Reaktionszeit. Jedoch zeigen die MWDs, dass sich die Peaks des Nebenprodukts bei längerer Reaktionszeit verstärken. Dies ist bei Einsatz von 100 mg PLA3 am deutlichsten. Bei der Blockcopolymerisation handelt es sich um eine Fällungspolymerisation. Dabei wird das Kettenwachstum am PDLLA begrenzt. Es könnte sein, dass nach dem Verbrauch des Makrocoinitiators eine Weiterbildung des Oligomers aus nicht ungesetztem Diglycolid von DBU katalysiert wird. Bei kleinem Einsatz von PLA3 verbleibt mehr Diglycolid in der Lösung, womit bei längerer Reaktionszeit mehr Oligomer gebildet wird. Diese Annahme kann durch die Molmassenberechnung aus Ergebnissen der Elementaranalyse bekräftigt werden.

Tab. 61: Vergleich der Molmasse aus Elementaranalyse (M_{EA}) und GPC (M_p) mit variierten Einsatz von PLA3 bei Reaktionszeit von 5 bis 30 min

m_{PDLLA} / mg	t / min	$U / \%$	$w_{LA} / \%$	$M_{EA} / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
100	5	75	36.4	24.8	24.4
	10	68	27.0	32.0	22.3
	30	80	21.7	43.5	25.0

Tab. 61: Fortsetzung

$m_{\text{PDLLA}} / \text{mg}$	t / min	$U / \%$	$w_{\text{LA}} / \%$	$M_{\text{EA}} / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
300	5	95	44.9	20.1	18.0
	10	95	42.4	20.4	17.1
	30	92	41.4	22.8	18.4
500	5	86	55.3	16.3	15.2
	10	84	54.9	15.8	14.5
	30	82	50.5	18.6	15.6

Abb. 130: Vergleich von M_{EA} und M_p von Produkten aus Reaktionen mit variierten Einsatz von PLA3 bei Reaktionszeit von 5 bis 30 min

Es ist zu sehen, dass der Differenz zwischen M_{EA} und M_p vergrößert wird, wenn das Signal des Nebenprodukts in MWD (Abb. 129) stärker ist. Bei mehr Nebenproduktbildung wird mehr Oligomeranteil bei der Bestimmung von M_{EA} berücksichtigt. Bei erhöhtem Einsatz von PLA3 wird der Differenz verringert. Dieses Ergebnis stimmt mit Abb. 126 überein.

Die Zeitabhängigkeit der Copolymerisation wird ebenfalls mit PLA4 unter gleichen Bedingungen wie für PLA3 untersucht. Dabei wird fast identische Tendenz gezeigt. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass eine Reaktionszeit von 5 min für die Blockcopolymerisation ausreichend ist. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt nur zur Bildung von mehr Oligomeren.

4.7.3.3 Einfluss der Katalysatorkonzentration

Die Copolymerisation wurden bei variiertem Einsatz von PDLLA mit α_{Kat} von 0.5 mol% und 2 mol% für 5 min bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Jan Schwaderer erhalten. Sie werden mit den Ergebnissen im Kapitel 4.7.3.1 bei α_{Kat} von 1 mol% verglichen. Ebenfalls werden bei Einsatz von PLA3 und PLA4 ähnliche Ergebnisse erhalten. Deshalb werden hier die Ergebnisse mit PLA3 gezeigt. Umsatz, F_{GL} , M_p , ΔM_p und D werden in Tab. 62 zusammengefasst.

Tab. 62: Umsatz, F_{GL} , M_p , ΔM_p und D von Blockcopolymeren mit variierten Einsatz von PLA3 und α_{Kat}

$m_{\text{PDLLA}} / \text{mg}$	$\alpha_{\text{Kat}} / \text{mol\%}$	$U / \%$	F_{GL}	$M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta M_p / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D
100	0.5	43	0.52	17.9	8.22	1.2
	1.0	75	0.78	24.4	15.3	1.5
	2.0	61	0.72	23.8	13.7	1.5
300	0.5	67	0.47	15.7	5.96	1.1
	1.0	95	0.60	18.0	8.96	1.2
	2.0	92	0.50	19.5	9.30	1.1
500	0.5	57	0.33	15.3	4.96	1.1
	1.0	86	0.50	15.2	6.20	1.1
	2.0	89	0.45	16.4	6.73	1.1

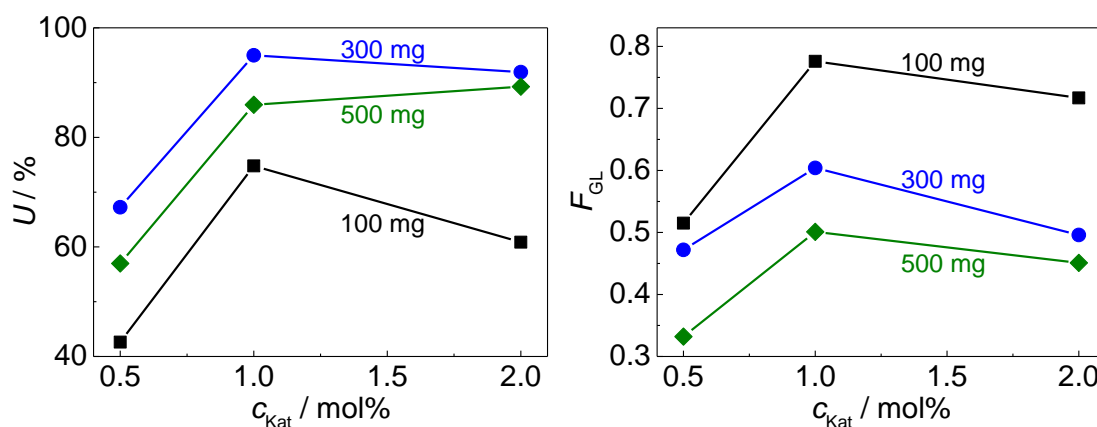


Abb. 131: Einfluss von α_{Kat} auf den Umsatz und F_{GL}

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Reduzierung von α_{Kat} auf 0.5 mol% weniger Produkt erhalten wird. Bei α_{Kat} von 2 mol% sinkt der Umsatz bei Einsatz von 100 mg und 300 mg PLA3 ab, während bei Einsatz von 500 mg der Umsatz etwas ansteigt. Der Diglycolid-Gehalt im Copolymer nimmt bei sowohl der Reduzierung als auch der Erhöhung von α_{Kat} ab.

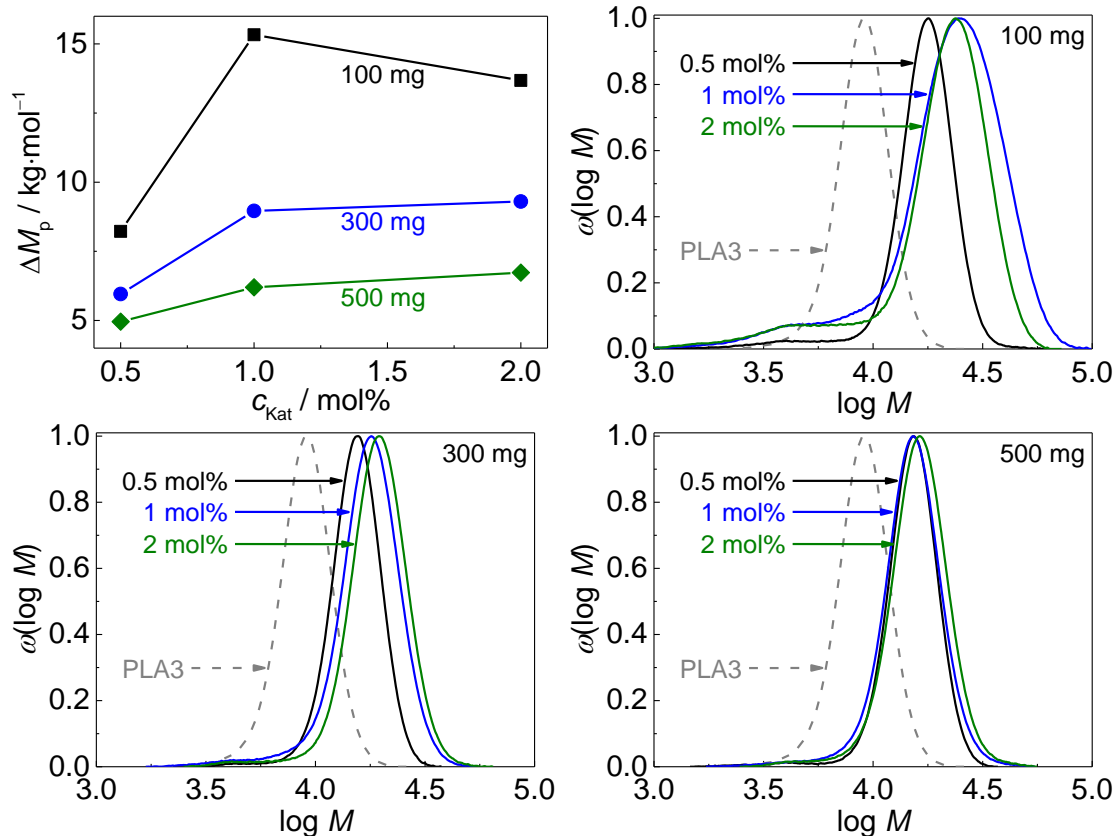


Abb. 132: Änderung von ΔM_p mit α_{Kat} und die entsprechenden MWDs

Es ist zu erkennen, dass der Einfluss von α_{Kat} bei weniger Einsatz von PLA3 größer ist. Bei Einsatz von 100 mg PLA3 wird der höchste M_p bei α_{Kat} von 1 mol% erhalten. Werden die MWDs betrachtet, ist das Nebenproduktsignal bei α_{Kat} von 0.5 mol% am niedrigsten. Da der DBU-Überschuss im Bezug auf den Makrocoinitiator ($c_{\text{Ini}} = 0.43 \text{ mol\%}$) im Vergleich zu α_{Kat} von 1 mol% und 2 mol% geringer ist, wird die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Nebenprodukt reduziert. Wird der Einsatz von PLA3 erhöht, ist der Einfluss von α_{Kat} auf die Bildung des Nebenprodukts nicht mehr signifikant.

4.7.3.4 Einfluss der Konzentration der Reaktionslösung

Es handelt sich um eine Fällungspolymerisation bei der Blockcopolymerisation von PDLLA und Diglycolid in THF. Beim Einsatz von PDLLA von mehr als 200 mg wird das Rühren des Reaktionsgemisches in 5 mL THF durch das ausgefällte Produkt verhindert. Dies findet schon innerhalb von 30 Sekunden nach Zugabe von DBU-Stammlösung statt. Dies führt zu einer nicht homogenen Reaktion. Daher wurde die Reaktion in einer verdünnten Lösung

untersucht. Die Copolymerisation wurde mit Einsatz von PLA4 und Diglycolid von jeweils 300 mg in 5 mL, 10 mL und 20 mL THF durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tab. 63 zusammengefasst.

Tab. 63: Umsatz, F_{GL} , M_p , ΔM_p und D von Blockcopolymeren in variierten Volumina von THF

V_{THF} / mL	$U / \%$	F_{GL}	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
0.5	90	0.60	26.4	12.2	1.4
1.0	87	0.54	27.7	12.3	1.2
2.0	46	0.43	23.5	5.70	1.7

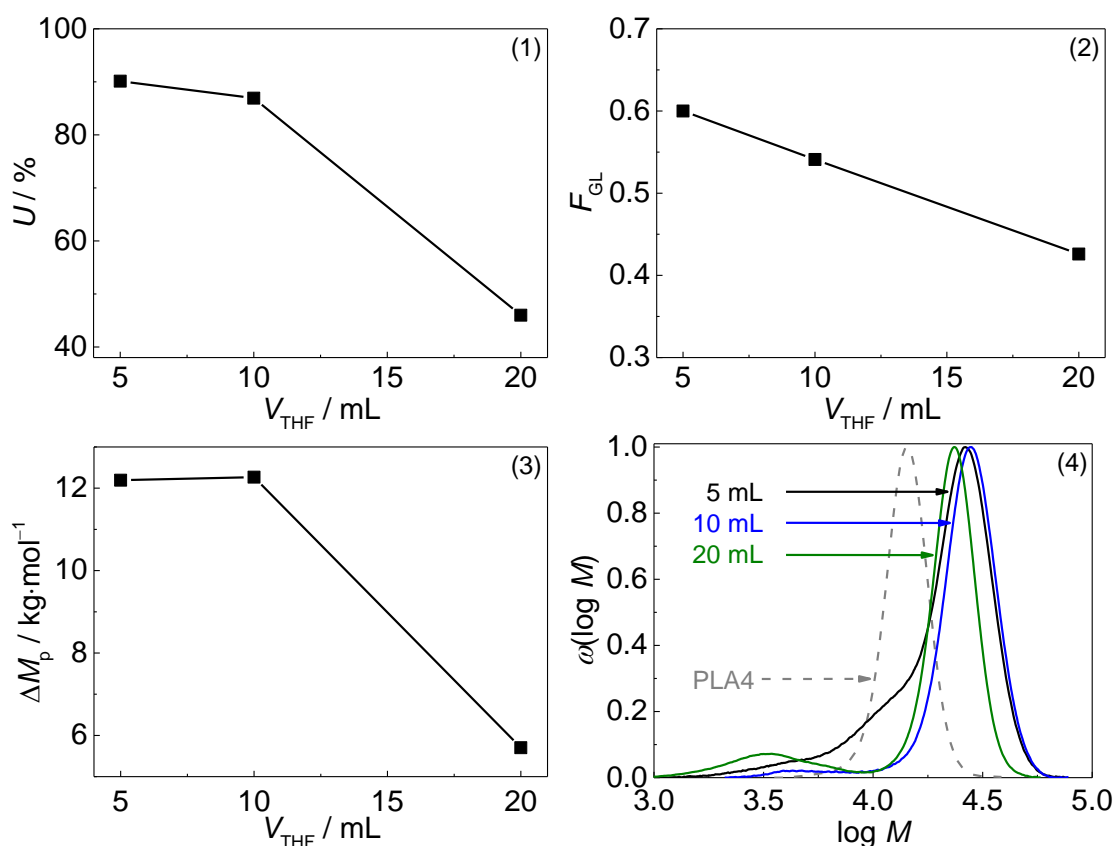


Abb. 133: Einfluss der Konzentration der Reaktionslösung auf den Umsatz (1), F_{GL} (2), ΔM_p (3) und MWD (4)

In Abb. 133 ist eine Abnahme von Umsatz und F_{GL} bei der Verdünnung der Reaktionslösung zu erkennen. ΔM_p ändert sich nicht eindeutig bei Reaktion in 10 mL THF. Aber die Bildung von Nebenprodukt ist weniger geworden. Wird die Lösung weiter auf 20 mL verdünnt, ergibt sich eine starke Abnahme von ΔM_p . Gleichzeitig wird wieder mehr Nebenprodukt gebildet, obwohl das Reaktionsgemisch problemlos gerührt wird. Daraus könnte sich die Folgerung ergeben, dass in 10 mL THF die Durchmischung der Reaktanden verbessert wird. Eine weitere Verdünnung ist nicht nötig.

4.7.3.5 Untersuchung des Nebenprodukts

Da die Abtrennung des Nebenprodukts schlecht möglich ist, wurde eine Reaktion unter den Bedingungen, die für die Bildung des Nebenprodukts günstig sind, durchgeführt. Dafür wurden 300 mg Diglycolid mit 10 mg PLA4 bei α_{Kat} von 2 mol% in 20 mL THF für 30 min umgesetzt. Um zu vergleichen wurde eine Reaktion unter gleichen Bedingungen ohne PLA4 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tab. 64 zusammengefasst. Die MWDs werden in Abb. 134 dargestellt.

Tab. 64: Umsatz, F_{GL} , M_n , M_p und D von Produkten aus den Reaktionen mit und ohne PLA4

	$U / \%$	F_{GL}	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
mit PLA4	21	0.9	4.0	3.0	2.2
ohne PLA4	14	1.0	3.0	2.9	1.4

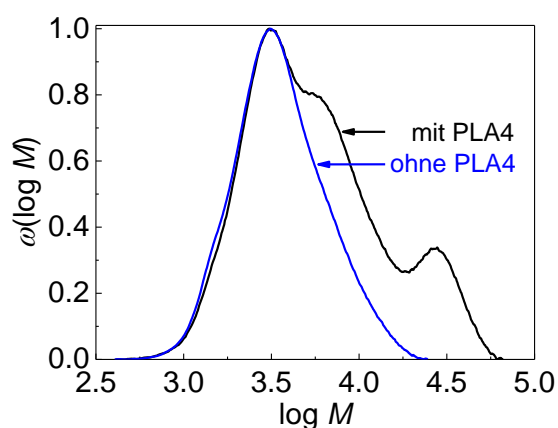


Abb. 134: MWDs der Produkte von Reaktionen mit und ohne PLA4

Es ist zu sehen, dass ohne Coinitiator weniger Produkt erhalten wird. Das Produkt mit PLA4 enthält in der MWD einen Peak bei $\log M$ von 4.5, welcher dem Blockcopolymer zugeordnet werden kann. Die Schulter bei $\log M$ von 3.7 könnte als Copolymer mit kürzeren PGA-Ketten angenommen werden. Beim Produkt ohne PLA4 ist die MWD monomodal. M_p von beiden Produkt liegen bei $\log M$ von 3.5. Es wird davon ausgegangen, dass das niedermolekulare Nebenprodukt Oligomer von Diglycolid sein kann, wodurch die Annahme im Kapitel 4.7.3.1 bekräftigt wird.

4.7.3.6 Rheologische Eigenschaften des Blockcopolymers

Für das Blockcopolymer von PGA-PDLLA-PGA wurden rheologische Untersuchungen mittels Platte-Platte-Aufbaus durchgeführt. Die Daten der verwendeten Blockcopolymeren werden in Tab. 65 zusammengefasst.

Tab. 65: Informationen der für rheologische Untersuchungen verwendeten Blockcopolymeren

Nr.	$m_{\text{PDLLA}}:m_{\text{GL}}$	PDLLA	F_{GL}	M_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔM_p $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D	$T_m^{**} / ^\circ\text{C}$
B1*	1:3	PLA3	0.78	23.8	14.2	1.5	222
B2	1:3	PLA4	0.74	31.7	16.5	1.8	223
B3	1:1	PLA3	0.60	18.8	8.8	1.2	218
B4	1:1	PLA4	0.60	26.9	11.6	1.2	214

* B: Blockcopolymer

** T_m aus dem ersten Aufheizen der DSC

Die rheologischen Messungen wurden jeweils bei 200°C, 211°C, 215°C, 220°C, 225°C und 230°C durchgeführt. Die gemessene dynamische Viskosität (η) wird in Abb. 135 dargestellt.

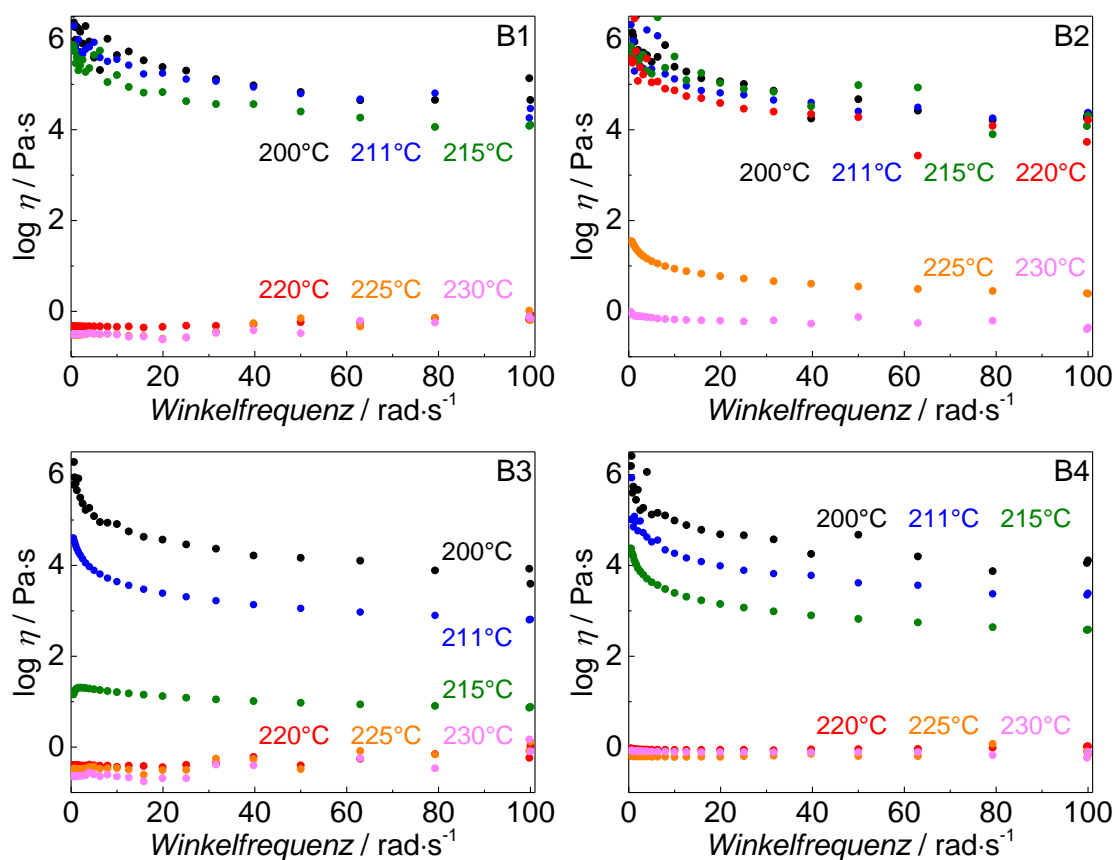


Abb. 135: Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur für B1, B2, B3 und B4

Bei B1 ist zu sehen, dass bei einer Temperatur unterhalb von 220°C die Viskosität zwischen 10^4 bis 10^6 Pa·s liegt. Die Viskosität sinkt mit der erhöhten Frequenz ab. Wird die Temperatur auf 220°C erhöht, wird das Material geschmolzen und die Viskosität nimmt bis zu 0.3 Pa·s ab. Die Viskosität der Schmelze ändert sich nicht signifikant mit der Temperatur und der Frequenz.

Bei B2 bleibt das Copolymer bei 220°C im festen Zustand und die Viskosität liegt zwischen 10^4 bis 10^6 Pa·s. Bei 225°C sinkt die Viskosität im Bereich von 2.5 bis 35 Pa·s ab. Mit erhöhter Frequenz nimmt die Viskosität ebenfalls ab. Wird die Temperatur weiter auf 230°C erhöht, sinkt die Viskosität auf 0.9 Pa·s ab. Der Einfluss von der Frequenz ist nicht mehr offensichtlich. Die Änderung im Vergleich zu B1 könnte auf die Molmasse und die PGA-Kettenlänge zurückgeführt werden. Die Molmasse von B2 liegt höher als für B1. Außerdem besitzt B2 längere PGA-Ketten, welche größere kristalline Domäne bilden können. Dies könnte zu höherer Viskosität führen.

Bei B3 liegt die Viskosität bei 200°C zwischen 10^4 bis 10^6 Pa·s. Wird die Temperatur auf 215°C erhöht, sinkt die Viskosität ab. Der Pressling ist während der Erhöhung der Temperatur weicher geworden. Es könnte auf vermehrten PDLLA-Anteil im Copolymer zurückzuführen sein. Da PDLLA-Anteil amorph ist, wird das Material dadurch geweicht. Außerdem besitzt B3 kürzere PGA-Ketten im Vergleich zu B1 und B2, womit der kristalline Bereich im Copolymer verringert wird. Mit erhöhten Frequenz sinkt die Viskosität ab. Der Einfluss von der Frequenz nimmt mit der erhöhten Temperatur ab. Bei 220°C wird das Copolymer geschmolzen und die Viskosität nimmt bis zu 0.4 Pa·s ab. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur ändert sich die Viskosität nicht signifikant. Bei höherer Frequenz steigt die Viskosität geringfügig an.

Bei B4 nimmt die Viskosität von 200°C bis 215°C ebenfalls ab. Die Abnahme ist weniger stark im Vergleich zu B3. Beim geschmolzenen Zustand sinkt die Viskosität auf ca. 0.8 Pa·s und ändert sich kaum bei weiterer Erhöhung der Temperatur. Wie beim Unterschied zwischen B1 und B2 hat B4 gleichfalls eine höhere Molmasse und längere PGA-Ketten als B3, wodurch die Viskosität erhöht wird.

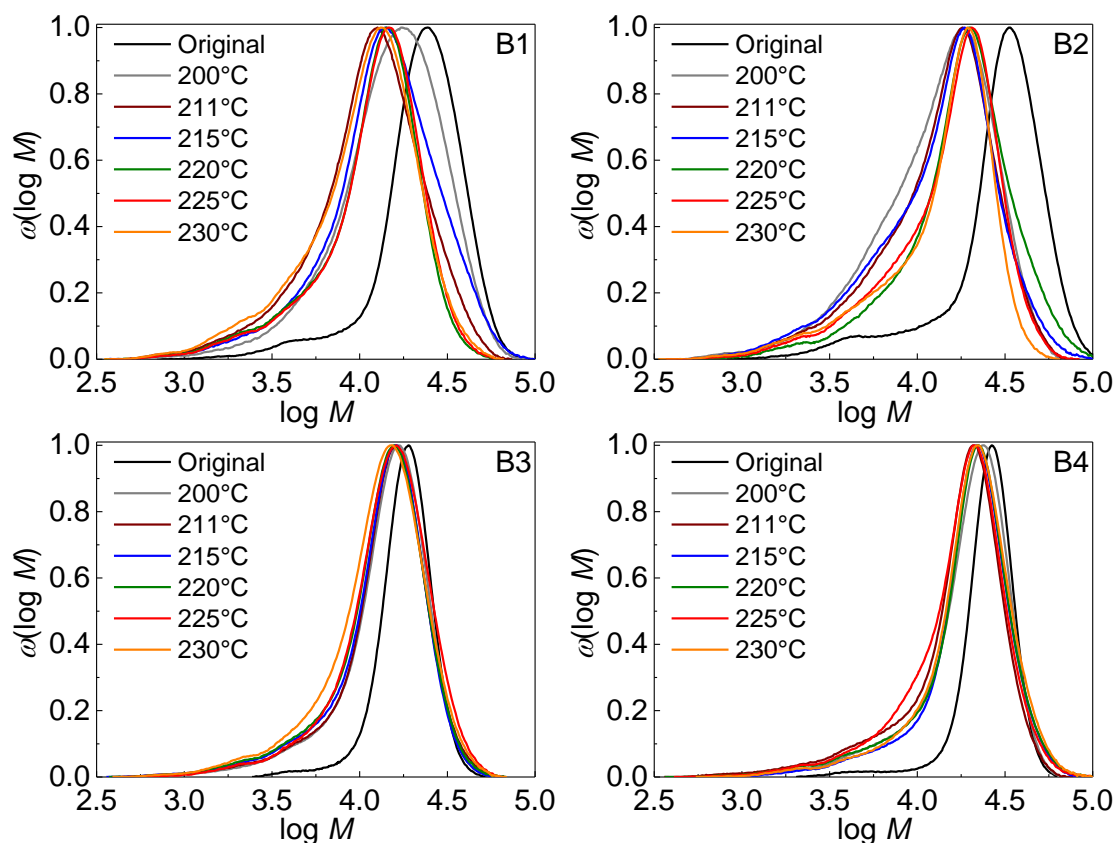


Abb. 136: Änderung von MWDs der Blockcopolymeren nach den rheologischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Wie erwartet findet thermischer Abbau bei den rheologischen Messungen unter hohen Temperaturen statt. M_p nimmt nach der Messung ab und MWD verbreitert sich. Der Abbauverhalten ist nicht signifikant abhängig mit der Temperatur. Unterschiedliche Verweilzeiten der Copolymeren unter hohen Temperaturen können den thermischen Abbau auch beeinflussen.

Nun werden die rheologischen Eigenschaften von den Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren (Kapitel 4.5.5) verglichen. In Abb. 137 werden die Viskositäten bei $50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ als Funktion der Temperatur für alle Copolymeren dargestellt. Die Probeninformationen werden in Tab. 66 nochmal vorgestellt.

Tab. 66: Informationen von für rheologische Untersuchungen verwendeten Polymeren

statistische Copolymere:

Nr.	F_{GL}	$M_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
S1-1*	0.94	71.9	107	1.6	41.6	200
S1-2	0.94	79.6	125	1.6	41.5	202
S2	0.90	24.3	60.4	2.7	41.3	186
S3	0.69	63.8	134	2.2	44.9	–

* S1-1 und S1-2 werden als ein Copolymer (S1) angesehen.

Blockcopolymere:

Nr.	$m_{PDLLA}:m_{GL}$	PDLLA	F_{GL}	$M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta M_p / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	D	$T_m^{**} / ^\circ\text{C}$
B1	1:3	PLA3	0.78	23.8	14.2	1.5	222
B2	1:3	PLA4	0.74	31.7	16.5	1.8	223
B3	1:1	PLA3	0.60	18.8	8.8	1.2	218
B4	1:1	PLA4	0.60	26.9	11.6	1.2	214

** T_m aus erster Aufheizen von DSC

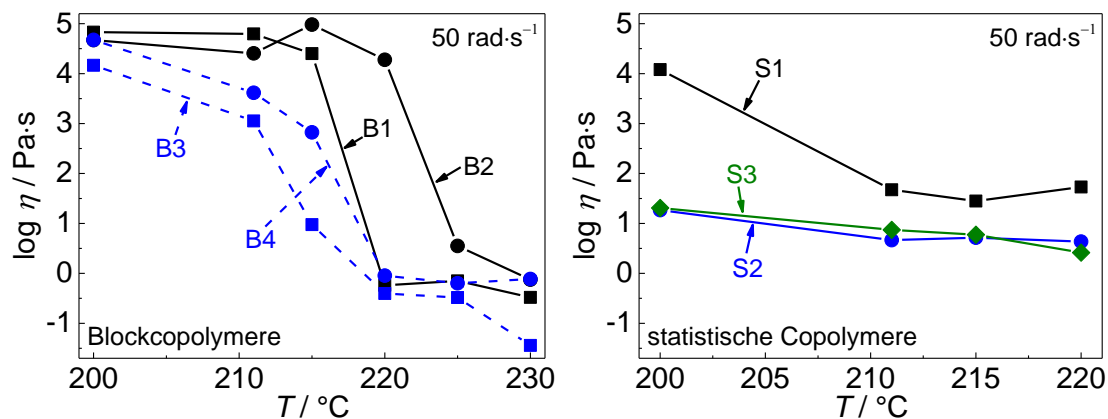


Abb. 137: Vergleich der Viskosität bei $50 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ von den Blockcopolymeren (links) und statistischen Copolymeren (rechts)

In Tab. 66 ist zu erkennen, dass T_m von Blockcopolymeren höher als die von statistischen Copolymeren ist. Bei 200°C liegt die Viskosität von allen Blockcopolymeren und S1 über $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, während die Viskosität von S2 und S3 ca. $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ beträgt. Da bei 200°C die Blockcopolymere und S1 in festem Zustand vorliegen, während S2 und S3 schon geschmolzen werden. Bei 211°C werden alle statistischen Copolymere geschmolzen und die Viskosität sinkt unterhalb von $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ab. Die Blockcopolymere bleiben fest und die Viskosität liegt oberhalb von $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Die Absenkung der Viskosität von B3 und B4 ist stärker als die von B1 und B2, da B3 und B4 mehr PDLLA-Anteil besitzen. Bei statistischen Copolymeren ändert sich die Viskosität zwischen $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ und

6 Pa·s bei der Erhöhung der Temperatur bis 220°C nicht signifikant, wobei die Materialien im geschmolzenen Zustand vorliegen. Bei 215°C bleiben die Blockcopolymere immer noch in festem Zustand. Die Viskosität von B1 und B2 hat einen hohen Wert von ca. 10^5 Pa·s wegen des hohen PGA-Gehalts. B3 und B4 erweichen dagegen. Die Viskosität von B4 sinkt dabei auf 700 Pa·s ab. Bei B3 sinkt die Viskosität wegen seiner kürzeren PGA-Ketten bis zu 10 Pa·s ab. Bei 220°C werden B1, B3 und B4 geschmolzen und die Viskosität nimmt auf 0.6 Pa·s ab. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur ändert sich die Viskosität nicht signifikant. B2 befindet sich dagegen bei 220°C wegen des hohen PGA-Gehalts und der längeren PGA-Ketten im festen Zustand und besitzt eine hohe Viskosität von 19000 Pa·s. Bei 225°C wird B2 geschmolzen und die Viskosität sinkt stark auf 3.5 Pa·s ab. Bei 230°C sinkt die Viskosität weiter auf 0.7 Pa·s ab. Im geschmolzenen Zustand ist die Viskosität von statistischen Copolymeren höher als die von Blockcopolymeren.

4.7.4 Fazit

Die Herstellung des Blockcopolymers von PGA-PDLLA-PGA ist durch zweistufige Synthese möglich. Bei der ersten Stufe wird PDLLA synthetisiert. Das erhaltene PDLLA kann bei der zweiten Stufe als makromolekularer Coinitiator für die Polymerisation von Diglycolid eingesetzt werden. Eine Massepolymerisation ist für die zweite Stufe nicht günstig, da die sterische Hinderung der Makromoleküle groß ist und die Durchmischung aller Ausgangsstoffe auch problematisch ist, egal wie groß die Molmasse von PDLLA ist. Diese Schwäche können durch Polymerisation in Lösung beseitigt werden. In der Lösung wird die sterische Hinderung der Makromoleküle durch Lösungsmittel erniedrigt. Gleichzeitig werden alle Ausgangsstoffe homogen durchmischt.

Bei der Blockcopolymerisation in THF handelt es sich um eine Fällungspolymerisation, da der PGA-Anteil in allen organischen Lösungsmitteln außer HFIP nicht löslich ist. Mit DBU läuft die Polymerisation ganz schnell ab. Nach Sekunden der Zugabe von DBU wird der Lösung trüb und die Reaktion endet

innerhalb von 5 min. Die Konzentration der aktiven Zentren (c_{ni}) ist der Haupteinflussfaktor der Blockcopolymerisation. Bei niedrigerer c_{ni} entstehen längere PGA-Ketten. Jedoch wird gleichzeitig mehr Diglycolid-Oligomer als Nebenprodukt erhalten, da die Polymerisation von Diglycolid mit DBU ohne Coinitiator ablaufen kann. Durch eine Erhöhung von c_{ni} oder Reduzierung von α_{kat} kann die Bildung des Oligomers verringert werden. Die Bildung des Nebenprodukts wird durch längere Reaktionszeit verstärkt. Die Reaktionslösung kann etwas verdünnt werden, um die Homogenität der Reaktion zu verbessern. Eine starke Verdünnung führt wieder zu mehr Nebenprodukt.

Bei der DSC-Messung des Blockcopolymers werden unterschiedlichen Messkurven bei 1. und 2. Aufheizen erhalten. Beim 1. Aufheizen werden stets T_m vom Homopolymer des Diglycolids bei ca. 220°C detektiert, welche sich beim 2. Aufheizen erniedrigt oder sogar verschwindet. Dies wird von den Kettenlängen der verwendeten PDLLA und des darauf polymerisierten PGA beeinflusst, da die Rekristallisation des PGA-Anteils vom amorphen PDLLA-Anteil verhindert wird. Wird die Behinderung stark genug, verschwindet T_m beim 2. Aufheizen. Die rheologischen Eigenschaften des Block-copolymers werden ebenfalls vom PDLLA- und PGA-Anteil beeinflusst. Weniger PDLLA und längere PGA führen zu höherer Viskosität des Blockcopolymers. Auf die thermische Beständigkeit ist kein Einfluss von PDLLA- und PGA-Anteil oder der gesamten Molmasse zu erkennen.

4.8 Biologischer Abbau der Polymere

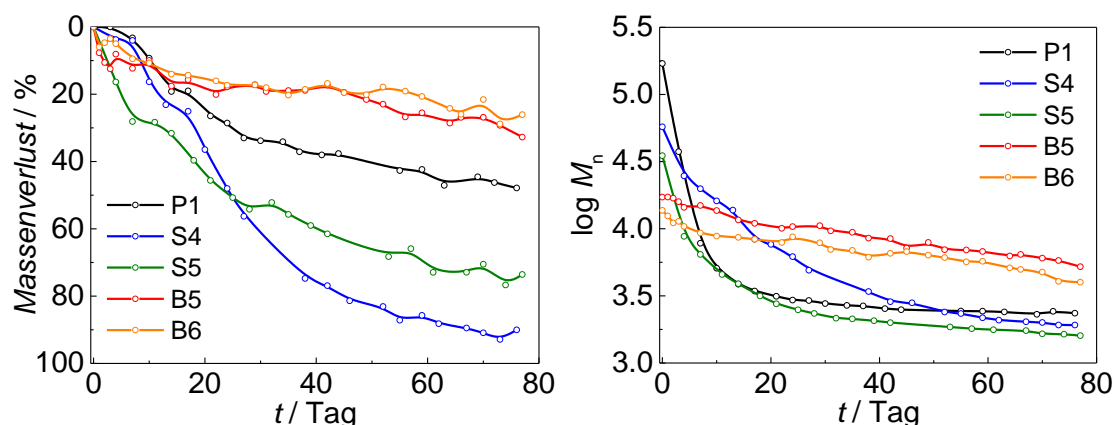
Die biologischen Abbaueigenschaften von PGA-Homopolymer, vom statistischen Copolymer PLGA und vom Blockcopolymer PGA-PLA-PGA wurden in Phosphat-Pufferlösung nach Analysemethode 3.4.9 untersucht. Die Daten von zu untersuchenden Polymeren werden in Tab. 67 zusammengefasst.

Tab. 67: Informationen von verwendeten Polymeren

Nr.	Polymertyp	M_n / kg·mol ⁻¹	M_p / kg·mol ⁻¹	D	F_{GL}
P1	PGA	170	290	1.9	1
S4	PLGA ^{a)}	57.4	112	1.8	0.68
S5	PLGA ^{b)}	35.0	64.1	1.9	0.89
B5	PGA-PDLLA-PGA ^{c)}	17.2	25.0	1.4	0.67
B6	PGA-PDLLA-PGA ^{d)}	13.7	17.6	1.2	0.61

a) $f_{GL} = 0.5$, Ph₂BiBr als Katalysatorb) $f_{GL} = 0.8$, Ph₂BiBr als Katalysatorc) Blockcopolymer mit PLA4, DBU als Katalysator, $m_{PDLLA} : m_{GL} = 1:1$ d) Blockcopolymer mit PLA3, DBU als Katalysator, $m_{PDLLA} : m_{GL} = 1:1$

Der Abbauprozess wurde für 77 Tage durchgeführt. Die pH-Wert der Pufferlösung sinkt von 7.5 bis zu 3 ab. Die Abnahme von Masse und M_n nach der Zeit werden in Abb. 138 dargestellt.

Abb. 138: Massenverlust (links) und Änderung von M_n (rechts) der Polymere während des Abbauprozesses in Pufferlösung

Es ist zu erkennen, dass die statistischen Copolymere schneller als Homopolyglycolid abgebaut werden. Dies ist im Einklang mit Tab.1 im Kapitel 2.4. Wird S4 mit S5 verglichen, baut sich S5 innerhalb von 20 Tagen schneller als S4 ab. Nach 20 Tagen wird S4 schneller abgebaut. S4 verliert bis zu 90% Gewicht nach dem Abbauprozess von 77 Tagen. Dies ist im Widerspruch zur ursprünglichen Erwartung, da in der Literatur^[23] (Tab. 1) berichtet wird, dass Diglycolid den Abbau beschleunigt. Jedoch ist der Diglycolid-Anteil der Copolymere in Tab.1 maximal 50%. Die Abbauprozesszeit des Copolymers mit mehr als 50% Diglycolid wird dabei nicht gezeigt. Es ist möglich, dass der Abbau bei weiterer Erhöhung des Diglycolid-Gehalts durch die kristallinen Bereiche des PGA wieder verlangsamt wird. Der Abbau des Blockcopolymers ist am langsamsten. Da das Blockcopolymer während des Prozesses teilweise auf der

Oberfläche der Pufferlösung schwamm, könnte es sein, dass die Pufferlösung ins Produkt nicht gut eindringen kann und der Abbau meistens auf der Oberfläche des Blockcopolymers stattgefunden hat. Nach 77 Tagen werden ca. 30% Gewicht verloren. Die Abbaugeschwindigkeit zwischen B5 und B6 ist nicht groß unterschiedlich.

M_n von P1 verringert sich in den ersten 10 Tage von $170 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ um den Faktor 30. Dabei ist der Massenverlust nicht so signifikant, da es für den Kettenbruch mehr Möglichkeiten gibt als für die Abspaltung einer Einheit am Kettenende. Danach ist die Abnahme von M_n nicht so eindeutig. Nach 77 Tage wird M_n bis $2.3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ reduziert. Bei S5 ist die Abnahme von M_n innerhalb von 10 Tagen ebenfalls stärker als danach. Bei S4 nimmt M_n ständig bis zu 50 Tagen auf $1.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab. Die Abnahme von M_n des Blockcopolymers ist weniger stark als für PGA und PLGA.

Von MWDs kann das Abbauverhalten der Polymere genauer gezeigt werden.

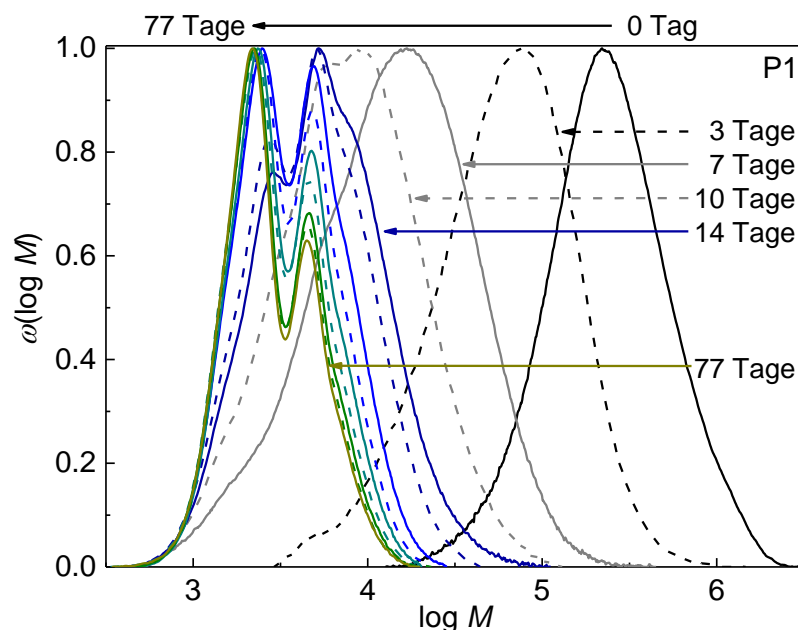


Abb. 139: Änderung von MWDs von P1 in 77 Tagen

In Abb. 139 ist zu sehen, dass sich bei P1 die Molmassenverteilungen in 14 Tagen sehr stark in den niedermolekularen Bereich verschieben. Danach ist die Verschiebung bis 77 Tagen immer noch zu sehen, aber jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. Nach 14 Tagen ergeben sich bimodale Molmassenverteilungen mit zwei Peaks bei $\log M$ von jeweils 3.4 und 3.7. Der Peak bei

$\log M$ von 3.7 (ca. $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) verringert sich nach der Zeit, während sich der Peak bei $\log M$ von 3.4 (ca. $2.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) vergrößert. Es kann davon ausgegangen werden, dass es bei Kettenlängen größer als $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehrere Angriffsstellen auf die Polymerketten gibt, womit die Molmasse in kurzer Zeit stark reduziert wird. Wird die Molmasse bis ca. $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ abgebaut, findet der Kettenbruch bevorzugt in der Kettenmitte statt. Während des Kettenbruchs wird eine Glycolsäure-Einheit abgespalten, da der pH-Wert der Pufferlösung stets absinkt.

Die Änderung der MWDs von S4 und S5 wird in Abb. 140 dargestellt.

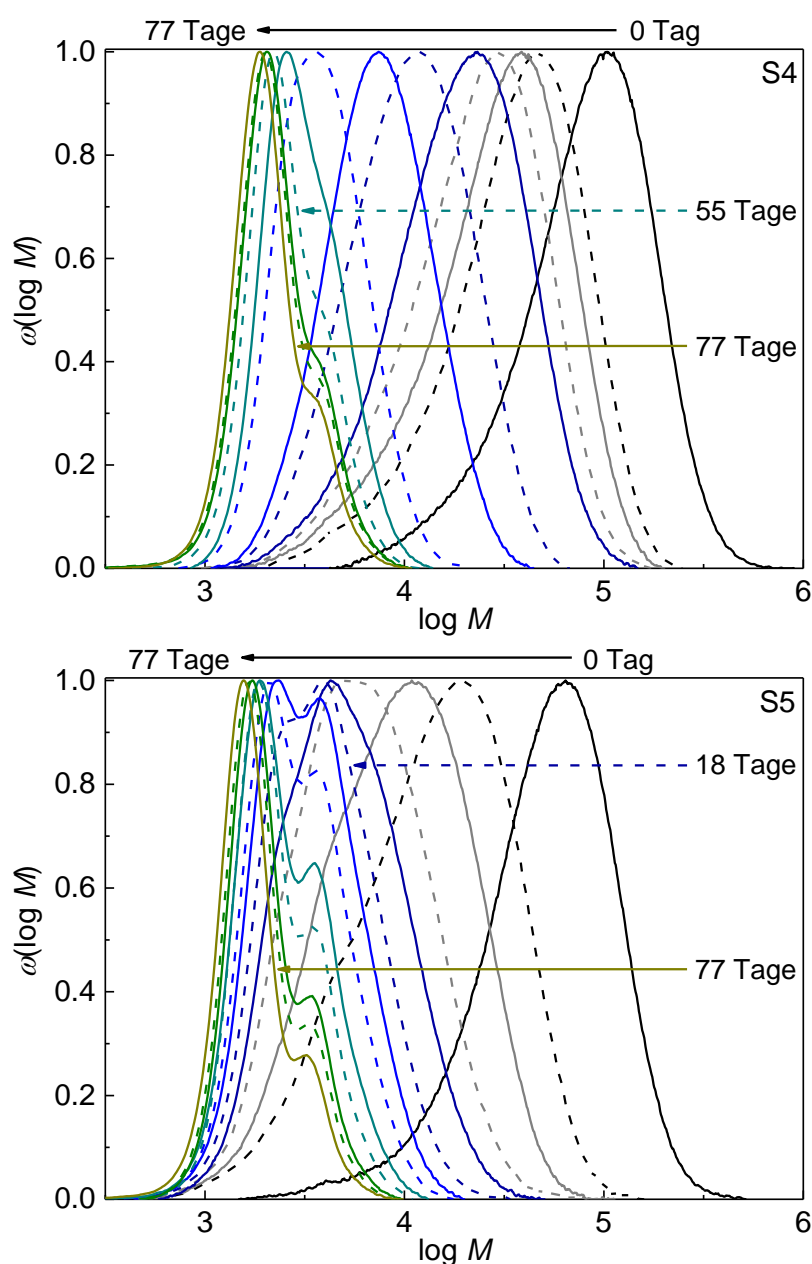


Abb. 140: Änderung von MWDs von S4 (oben) und S5 (unten) in 77 Tagen

Im Vergleich zu P1 ist die Verschiebung der MWDs bei S4 und S5 während des gesamten Abbauprozesses offensichtlicher. Das Auftreten einer bimodalen Verteilung ist bei S4 nach 55 Tage nur schwach zu erkennen. Bei S5, welches mehr Diglycolid enthält, ähnelt das Verhalten P1.

Die Änderung der MWDs von B5 und B6 wird in Abb. 141 dargestellt.

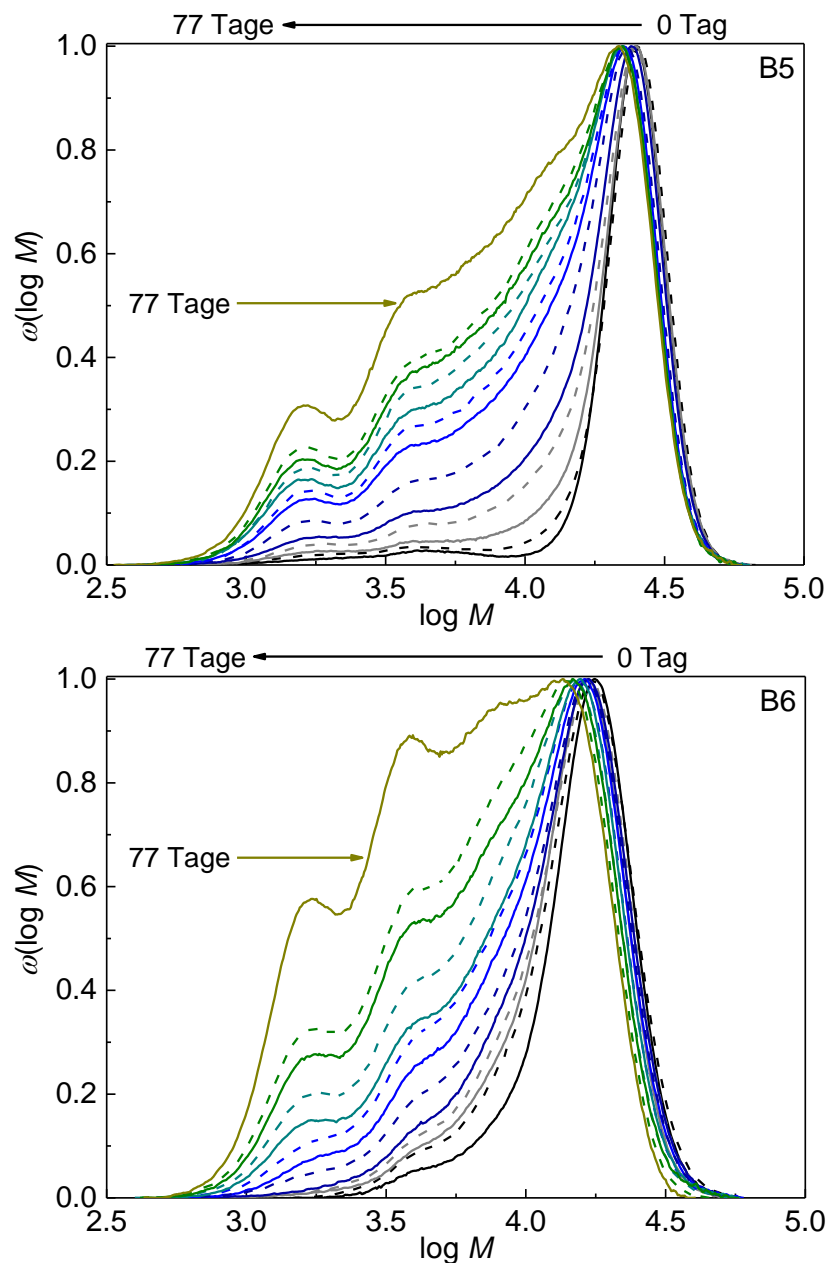


Abb. 141: Änderung von MWDs von B5 (oben) und B6 (unten) in 77 Tagen

Die MWD-Änderung von Blockcopolymer zeigt einen großen Unterschied im Vergleich zum PGA und PLGA. M_p des Blockcopolymers nimmt während des gesamten Prozesses geringfügig ab. Es könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Pufferlösung nicht gut ins Material eindrang und der Abbau bevorzugt

auf der Oberfläche stattgefunden hat. Dadurch bleiben auch nach 2 Monaten noch längere Ketten über. Im niedermolekularen Bereich ist mit zunehmender Zeit eine vergrößerte Schulter zu sehen, wobei es sich um zwei Nebenpeaks wie bei PGA und PLGA bei $\log M$ von jeweils 3.2 und 3.6 handelt. Die Vergrößerung der Schulter ist bei B5 langsamer als bei B6. Eine mögliche Erklärung ist, dass B5 längere PGA-Ketten besitzt (Kapitel 3.7.3.1). Längere PGA-Ketten führen zu mehr kristalline Domäne im Material, sodass der Angriff auf die Ketten schwieriger wird.

5 Zusammenfassung

Durch Diphenylbismutverbindungen kann die ringöffnende Polymerisation zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymere aus ϵ -Caprolacton, Diglycolid und DL-Dilactid katalysiert werden. Ph_2BiOEt ist aktiver als Ph_2BiBr . Jedoch ist die ROP mit Ph_2BiOEt wegen der hohen Geschwindigkeit schwer kontrollierbar. Gleichzeitig wird auch die Nebenreaktion der Umesterung verstärkt, sodass keine hohe Molmasse erhalten werden kann.

Die ROP der drei genannten Monomere mit Ph_2BiBr läuft bei 140°C wesentlich schneller als bei 130°C ab. Daher können hohe Umsätze und Molmassen bei 140°C in kürzerer Reaktionszeit erreicht werden, sodass der thermische Abbau des Polymers wegen der reduzierten Verweilzeit im Reaktor vermindert werden kann. Bei gleicher Temperatur polymerisiert DL-Dilactid schneller als ϵ -Caprolacton und die Polymerisation von Diglycolid ist am schnellsten. Um einen Umsatz von über 90% zu erhalten, werden bei ϵ -Caprolacton mehrere Stunden gebraucht, während für Diglycolid 20 min ausreichend sind. M_n der drei Homopolymere kann Werte von $300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreichen. Nach Erreichen vom höchsten Umsatz findet bei verlängerter Reaktionszeit der thermische Abbau des Polymers statt, welcher bei Polyglycolid mit einer Farbänderung besonders stark ausgeprägt ist. Die Zugabe von TEG oder 1-Dodecanol als Coinitiator kann die ROP mit Ph_2BiBr beschleunigen. Allerdings wird dabei auch die Umesterung beschleunigt, sodass die Molmasse reduziert wird.

PCL und PDLLA sind in Chloroform gut löslich und werden durch Ausfällen in Methanol einfach gereinigt. Im Gegensatz dazu löst sich PGA ausschließlich in HFIP und lässt sich durch Extraktion mit Ethylacetat reinigen. Bei Massepolymerisation von Diglycolid zeigt das Produkt bei einem Umsatz von über 50% eine sehr hohe mechanische Festigkeit, womit die Aufarbeitung des Produkts nur maschinell möglich ist. Um leicht bearbeitbare Proben zu erhalten, wird die Reaktionszeit auf maximal 9 min reduziert, damit der Umsatz von 50% nicht überschritten wird. M_n beträgt dabei $159 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Um die Löslichkeit und Bearbeitbarkeit von PGA zu verbessern, wurden Copolymerisationen von Diglycolid mit ϵ -Caprolacton und DL-Dilactid unter

Katalyse von Ph_2BiBr untersucht. Die Copolymerisation von Diglycolid mit ϵ -Caprolacton läuft wegen des großen Unterschieds der Polymerisationsgeschwindigkeiten von beiden Monomeren nicht homogen ab. Bei hohem Ansatz von Diglycolid trennt sich das Produkt beim Lösen mit Chloroform in lösliche und unlösliche Fraktionen. DL-Dilactid besitzt eine ähnliche Struktur wie Diglycolid und wird schneller als ϵ -Caprolacton polymerisiert. Deshalb läuft die Copolymerisation von Diglycolid mit DL-Dilactid homogener als die mit ϵ -Caprolacton ab. Die Copolymere mit höherem Diglycolid-Gehalt sind semikristalline Materialien und lösen sich nicht in Chloroform sondern in Trifluoressigsäure. Wird der Diglycolid-Gehalt im Copolymer reduziert, wird das Material amorph.

Im Gegensatz zu metallorganischen Katalysatoren können ROP auch mit einem organischen Katalysator wie DBU bei Raumtemperatur oder noch niedrigeren Temperaturen ablaufen. Die Polymerisation findet in einem Lösungsmittel statt. Wasserspuren im Lösungsmittel verhindern die Polymerisation. Nur beim Vorhandensein von Coinitiator läuft die ROP von DL-Dilactid mit DBU in THF ab. Die optimalen Einsätze von α_{Kat} und α_{ni} sind jeweils 1 Gew% und 2 Gew% bezogen auf Dilactid. Bei bzw. unter 0°C wird die Umesterung abgeschwächt, sodass mehr Produkt mit höherer Molmasse erhalten werden kann. M_n erreicht höchstens bis zu $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Neben der Synthese statistischer Copolymere ist die Herstellung eines Blockcopolymers eine andere Möglichkeit, die Polymereigenschaften zu modifizieren. Die Synthese des Blockcopolymers von PGA-PDLLA-PGA kann durch eine zweistufige Synthesestrategie realisiert werden. Zuerst wird PDLLA mit TEG als Coinitiator hergestellt. Das erhaltene PDLLA wird als makromolekularer Coinitiator für die Polymerisation von Diglycolid verwendet. Bei der zweiten Stufe ist eine Massepolymerisation nicht vorteilhaft wegen der sterischen Hinderung des Makromoleküls und nicht homogener Durchmischung aller Ausgangsstoffe. Eine Reaktion in einem Lösungsmittel (hier THF) kann die Nachteile beseitigen. Da der auf PDLLA polymerisierte PGA-Anteil in THF nicht löslich ist, handelt es sich dabei um eine Fällungspolymerisation. Die Blockcopolymerisation ist innerhalb von 5 min

unter DBU-Katalyse beendet. Während der Reaktion entsteht als Nebenprodukt Diglycolid-Oligomer mit einer Molmasse von ca. $3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Länge von PGA, das auf PDLLA polymerisiert wird, wird nicht von der Molmasse des PDLLA beeinflusst, sondern ist ausschließlich von der entsprechenden α_{ni} abhängig. Niedrigere α_{ni} führen zu längeren PGA-Ketten, jedoch auch zu größerer Wahrscheinlichkeit der Bildung des Oligomers. Eine Verlängerung der Reaktionszeit und große Verdünnung der Reaktionslösung können ebenfalls die Oligomerbildung verstärken. Durch eine Reduzierung von α_{Kat} kann die Nebenreaktion abgeschwächt werden.

Bei DSC-Messungen verhält sich das Blockcopolymer beim 1. und 2. Aufheizvorgang unterschiedlich. Beim 1. Aufheizen wird T_m bei ca. 220°C ermittelt, was dem Homopolyglycolid entspricht. T_g ist nicht erkennbar. Je nachdem wie stark die Rekristallisation behindert ist, erniedrigt sich oder verschwindet T_m beim 2. Aufheizen. T_g ist zwischen 36°C und 43°C deutlich zu erkennen.

Bei rheologischen Messungen von statistischen Copolymeren und Blockcopolymeren zeigt sich, dass mit einer Erhöhung der Temperatur die Viskosität je nach Zusammensetzung und Architektur der Copolymere mehr oder weniger absinkt. Die statistischen Copolymere werden früher als die Blockcopolymere geschmolzen, da sie eine niedrigere T_m besitzen. Im geschmolzenen Zustand ändert sich die Viskosität bei Temperaturänderung nicht signifikant und ist bei den statistischen Copolymeren höher als bei Blockcopolymeren.

Bei der Untersuchung des In-vitro-Abbauverhaltens in Phosphorpufferlösung ist zu kennen, dass das statistische Copolymer von Diglycolid und DL-Dilactid am schnellsten abgebaut wird. Das Blockcopolymer baut sich am langsamsten ab und die Abbaugeschwindigkeit von PGA liegt dazwischen, weil amorphes Material schneller als semikristallines Material abgebaut wird. Bei PGA und PLGA nimmt M_n innerhalb der ersten 20 Tage stark und danach geringfügig ab. M_n des Blockcopolymers sinkt während des gesamten Vorgangs ständig ab. Der pH-Wert der Pufferlösung sinkt wegen der freigesetzten Glycolsäure und Milchsäure während des In-vitro-Abbaus ab.

6 Literatur

- 1 Plastics Europe: *Plastics – the Facts 2015*, <http://www.plasticseurope.org/information-centre/publications.aspx>, **2015**.
- 2 W. Beier: *Hintergrund – biologisch abbaubare Kunststoffe*, Umweltbundesamt, **2009**.
- 3 H. Endres, A. Siebert-Raths: *Technische Biopolymere*, **2009**, 183.
- 4 Brigitta Huckestein, Thomas Plesnivý: *Chemie in unserer Zeit*, **2000**, Vol. 34, 276 – 286.
- 5 G. Behnken: *Dissertation*, Universität Hamburg, **2008**.
- 6 Deutscher Bundestag: *Biologisch abbaubare Kunststoffe*, **2016**.
- 7 I. Vroman, L. Tighzert: *Material*, **2009**, 2, 307 – 344.
- 8 European Bioplastics: *FAQ Bioplastics*, <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>, **2016**.
- 9 Y. Ikada, H. Tsuji: *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 117 – 132.
- 10 W. B. Liechty, D. R. Kryscio, B. V. Slaughter, and N. A. Peppas: *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2010**, 1, 149 – 173.
- 11 O. Betz, *Dissertation*, Ulm, **2001**.
- 12 P. B. Maurus, C. C. Kaeding: *Operative Techniques in Sports Medicine*, **2004**, 12, 158 – 160.
- 13 L.S. Nair, C.T. Laurencin: *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 762 – 798.
- 14 S. Kaihara, S. Matsumura, A. G Mikos, J. P Fisher: *Nature Protocols*, **2007**, Vol.2, No.11, 2767 – 2771.
- 15 M.F. Maitz: *Biosurface and Biotribology*, **2015**, 1, 161 – 176.
- 16 J. Zhou: *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**.
- 17 M. Shimao: *Current Opinion in Biotechnology*, **2001**, 12, 242 – 247.
- 18 M. Labet, W. Thielemans: *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3484 – 3504.
- 19 M. Puchner: *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2003**.
- 20 A. Willmes: *Taschenbuch Chemische Substanzen*, **2007**, 515.
- 21 W. Heintz: *Pogg. Ann. Chem. u. Phys.*, **1860**, 109, 484.
- 22 F. Andreas, R. Sowada, J. Scholz: *Journal für praktische chemie*, **1962**, 4, 141 – 148.
- 23 J. C. Middleton, A. J. Tipton: *Biomaterials*, **2000**, 21, 2335 – 2346.
- 24 Y. Lu: *Masterarbeit*, TU Clausthal, **2013**.

-
- 25 K. A. Athanasiou, G. G. Niederauer, C. M. Agrawal: *Biomaterials*, **1996**, 17, 93 – 102.
- 26 A. Lendlein: *Chem. Unserer Zeit*, **1999**, 33, 279 – 295.
- 27 C. Schmidt: *Dissertation*, TU-Clausthal, **2015**.
- 28 O. Petermann: *Dissertation*, Universität Hamburg, **2002**.
- 29 T. Casalini, G. Perale: *Durability and Reliability of Medical Polymers: Chapter 1*, **2012**, 3 – 29.
- 30 R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton: *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1841 – 1846.
- 31 H. R. Kricheldorf: *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5579 – 5594.
- 32 G. G. Briand, N. Burford: *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2601 – 2657.
- 33 P. J. Sadler, H. Li, H. Sun: *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 689 – 709.
- 34 L. Odier: *J. Med. Chir. Pharm.*, **1786**, 68, 49 – 56.
- 35 N. Yang, H. Sun: *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 2354 – 2366.
- 36 H. R. Kricheldorf, A. Serra: *Polym. Bull. (Berlin)*, **1985**, 14, 497.
- 37 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz: *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 492 – 496.
- 38 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **2006**, 17, 721 – 733.
- 39 H. R. Kricheldorf, G. Behnken: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **2007**, 44, 795 – 800.
- 40 M. Lahcini, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 7483 – 7490.
- 41 M. Wieber, U. Baudis: *anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 439, 134 – 138.
- 42 H. R. Kricheldorf, G. Behnken: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **2008**, 45, 693 – 697.
- 43 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, J. Kopf: *Macromolecules*, **2008**, 41 (12), 4102 – 4107.
- 44 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, P. Simon, M. Brinkmann: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **2009**, 46, 353 – 359.
- 45 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2008**, Vol. 46, 851 – 859.

- 46 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, J. A. Brockaert: *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, 1586 – 1592.
- 47 F. Neberberg, E. F. Conor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 (14), 2712 – 2715.
- 48 D. Bourissou, S. Moebs-Sanchez, B. Martín-Vaca: *C. R. Chimie*, **2007**, 10, 775 – 794.
- 49 C. Thomas, B. Bibal: *Green Chemistry*, **2014**, 16, 1687 – 1699.
- 50 N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick: *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5813 – 5840.
- 51 O. Nuyken, S. D. Pask: *Polymers*, **2013**, 5, 361 – 403.
- 52 H. A. Brown, A. G. De Crisci, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth: *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1, 1113 – 1115.
- 53 F. E. Kohn, J. G. Van Ommen, J. Feijen: *Eur. Polym. J.*, **1983**, 19 (12), 1081 – 1088.
- 54 A. Duda, Z. Florjanczyk, A. Hofman, S. Slomkowski, S. Penczek: *Macromolecules*, **1990**, 23, 1640 – 1646.
- 55 P. Li, X. Miao, R. Li, J. Zhong: *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, **2011**, 141207.
- 56 G. F. Silva, F. L. Camargo, A. L.O. Ferreira: *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, 407 – 413.
- 57 O. I. Kazakov, P. P. Datta, M. Isajani, E. T. Kiesewetter, M. K. Kiesewetter: *Macromolecules*, **2014**, 47, 7463 – 7468.
- 58 J. M. Anderson, M. S. Shive: *Advanced Drug Delivery Reviews*, **1997**, 28, 5 – 24.
- 59 N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J. Nava-Saucedo: *Chemosphere*, **2008**, 73, 429 – 442.
- 60 B. D. Ulery, L. S. Nair, C. T. Laurencin: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2011**, 49, 832 – 864.
- 61 F. von Burkersroda, L. Schedl, A. Göpferich: *Biomaterials*, **2002**, 23, 4221 – 4231.
- 62 F. F. Blicke, U. O. Oakdale and F. D. Smith: *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53 (3), 1025 – 1029.
- 63 S. L. Benjamin, L. Karagiannidis, W. Levason, G. Reid, and M. C. Rogers: *Organometallics*, **2011**, 30, 895 – 904.

- 64 Riedel – de Haën Aktiengesellschaft: Standardpuffer.
- 65 E. Schweda: *Jander/Blasius: Anorganische Chemie I: Einführung & Qualitative Analyse*, **2012**.
- 66 R. Ginde, R. Gupta: *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 33, 2411 – 2429.
- 67 Y. Lu, C. Schmidt, S. Beuermann: *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, 216, 395–399.
- 68 C. O. Akintayo: *Bachelorarbeit*, TU-Clausthal, **2016**.
- 69 V. M. Kemo, C. Schmidt, Y. Zhang, S. Beuermann: *Macromol. Chem. Phys.*, **2016**, 842 – 849.
- 70 N. J. Sherck, H. C. Kim, Y. Won: *Macromolecules*, **2016**, 49, 4699 – 4713.